N° d'ordre C.N.R.S. 7001

Aix Marseille

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Madame FOURNIER Josette
Ancienne élève de l'Ecole Normale Supérieure
de l'Enseignement Technique
Agrégée de l'Université
Docteur de spécialité

★

CALCULS DE CONFORMATIONS SUR DES SYSTEMES TENDUS : TETRAMETHYL-1,1,3,3 CYCLOHEXANE, BICYCLO [3.1.1] HEPTANE, BICYCLO [3.2.1] OCTANE. EFFET REFLEXE

Soutenue le 17 Juin 1972 devant la Commission d'Examen.

MM. J.	METZGER	*Président*
P.	MAITTE	*Examinateurs*
J.C.	MAIRE	
B.	WAEGELL	
E.J.	VINCENT	
J.M.	LEHN	*Rapporteur extérieur*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Madame FOURNIER Josette

Ancienne élève de l'Ecole Normale Supérieure
de l'Enseignement Technique

Agrégée de l'Université

Docteur de spécialité

CALCULS DE CONFORMATIONS SUR DES SYSTEMES TENDUS : TETRAMETHYL-1,1,3,3 CYCLOHEXANE, BICYCLO [3.1.1] HEPTANE, BICYCLO [3.2.1] OCTANE. EFFET REFLEXE

Soutenue le 17 Juin 1972 devant la Commission d'Examen.

MM. J.	METZGER	*Président*
P.	MAITTE	*Examinateurs*
J.C.	MAIRE	
B.	WAEGELL	
E.J.	VINCENT	
J.M.	LEHN	*Rapporteur extérieur*

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

Monsieur B. WAEGELL, Professeur à l'Université de Provence, m'a donné le sujet de cette étude ; il a accepté de me guider malgré l'éloignement, et m'a accueillie dans son laboratoire, au cours de plusieurs stages.

Il m'a encouragée à poursuivre ce travail, en aplanissant les difficultés rencontrées pour accéder à un ordinateur, puis en facilitant mon retour en France.

Qu'il soit assuré de ma fidèle et profonde reconnaissance.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Monsieur J. METZGER, Professeur à l'Université de Provence, a bien voulu accepter de présider le jury chargé d'examiner cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Je remercie Monsieur P. MAITTE, Professeur à l'Université de Paris, et à l'Ecole Normale Supérieure, qui, malgré de lourdes charges en fin d'année universitaire, aggravées par sa participation au jury d'Agrégation, m'a fait l'honneur de s'associer au jury.

Je remercie Monsieur J.C. MAIRE, Professeur à l'Université de Provence, qui m'avait utilement conseillée au moment d'entreprendre un travail de recherche, et qui, depuis mon arrivée à Marseille, m'a toujours témoigné bienveillance et compréhension dans le service d'enseignement qu'il coordonne.

Je tiens à remercier Monsieur E.J. VINCENT, Maître de Conférence à l'Université de Provence, pour sa disponibilité et sa grande sollicitude. Je lui dois d'avoir pu réunir les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail. De fructueuses suggestions, de nombreuses discussions et une grande diligence à résoudre les problèmes quotidiens, ont permis l'achèvement de cette thèse.
Je lui exprime tout particulièrement ma reconnaissance.

Monsieur J.M. LEHN, Professeur à l'Université de Strasbourg, a bien voulu accepter d'être rapporteur extérieur, je l'en remercie vivement.

Je remercie la Direction de l'Enseignement du second degré qui m'a détachée à l'Etranger et dans l'Enseignement Supérieur, me permettant d'entreprendre et d'achever ce travail.

Je remercie la Direction de l'Enseignement Supérieur de la République Algérienne Démocratique et Populaire, ainsi que Monsieur A. OUABDESSELAM, Directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour les nombreuses facilités accordées au cours de mes travaux.

De multiples entretiens m'ont permis d'élucider certaines questions. Les suggestions de :

Monsieur H. BODOT, Professeur à l'Université de Provence, grâce à qui, j'ai pu effectuer les premiers calculs,

Monsieur J. REISSE, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles,

Monsieur J.P. MONTHEARD, Professeur à l'Université d'Alger,

Les Docteurs W.J. POPIEL et M.C. ALVAREZ-QUEROL, experts de l'UNESCO,

Monsieur J. LARRAT, Assistant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, qui m'a patiemment initiée à la programmation,

m'ont été particulièrement utiles.
Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur R. PHAN TAN LUU, et le Personnel des Centres de Calcul de Saint-Jérôme et de Luminy (Marseille), ainsi que Monsieur POUGET et le Personnel du Centre de Calcul de l'Institut d'Etudes Nucléaires d'Alger.

Mademoiselle E. CIOTTI, Mademoiselle G. BEDECHIAN, Monsieur A. ULDRY, ont assuré le travail ingrat et délicat de la dactylographie et de l'illustration ; je leur suis reconnaissante d'avoir ainsi assuré la présentation matérielle de cette thèse, avec, pour l'impression, le concours des Services Reprographiques de l'Université de Provence.

Je remercie mes Collègues pour leur excellente amitié, et leur concours au Laboratoire.

Mon mari a établi la table des auteurs cités. Il m'a constamment soutenue et encouragée.

En assurant très souvent la garde de nos enfants, mes parents ont apporté une précieuse contribution.

"Tire, tire le turban,
Vois le singe qu'il y a dedans..."

Comptine des enfants du Caire, poursuivant
les diplomés de l'Université AL AZHAR.

(cité par YE'HIA 'HAQQI
"La Lampe d'Om Hâchem", Le Caire, 1944)

SOMMAIRE

pages

Ière PARTIE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : La méthode de WESTHEIMER 4

Introduction 5

1°/ Energie d'élongation des liaisons, W_l 6

2°/ Energie de déformation angulaire, W_b 9

3°/ Energie de déformation des dièdres, W_d 10

4°/ Energie d'interaction entre atomes non liés, W_a 10

1 - formules 10
a - isotropie 11
b - additivité 12

2 - nature des interactions intermoléculaires de VAN DER WAALS 12
a - interactions intermoléculaires attractives 12
b - nature des forces répulsives 13

3 - nature des interactions intramoléculaires attractives 14

5°/ Energie dipolaire, W_p 14

Conclusion 15

CHAPITRE II : Choix des paramètres, valeurs de référence, fonctions d'interaction 16

1°/ Energie d'élongation des liaisons, W_l 17

2°/ Energie de déformation angulaire, W_b 18

1 - choix des constantes de référence $\{k_{bi}\}$, $\{\theta_{o_i}\}$ 18

2 - correction d'anharmonicité 18
3 - réduction du nombre des variables 20

3°/ Energie de déformation des dièdres, W_b 27

1 - cas des dièdres dont l'arête est une liaison simple entre deux carbones tétragonaux 27
a - existence d'une barrière de rotation 27
b - origine de la barrière de rotation 27
c - choix des valeurs numériques de V_{ij} 28

2 - cas des dièdres dont l'arête est une liaison 31
C (sp^3) — C (carbonyle)
a - première hypothèse 32
b - deuxième hypothèse 33

3 - cas des dièdres dont l'arête est une liaison 33
C (sp^3) — C (= C)

4 - cas des dièdres H - C - O - H et C - C - O - H 33

4°/ Energie d'interaction entre atomes non liés, W_a 34

1 - fonctions d'interaction 35
a - fonctions de la littérature 35
b - méthodes pour construire de nouvelles fonctions 35
α - calcul de c 35
β - calcul de b 36
γ - calcul de a 36

2 - tests de validité 39
a - choix de fonctions C...C, C...H, H...H 39
α - conformation chaise du cyclohexane 39
β - énergie minimale pour la conformation chaise du cyclohexane 40
γ - différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane 40
b - choix de fonctions Me...H et Me...C 45
α - résultats des calculs 46
β - résultats des recherches antérieures 46
c - choix d'une fonction d'interaction Me...Me 52
d - choix de fonctions Br...C, Br...H, Br...Br, C...C=O, H...C=O 54

5°/ Energie d'interaction dipolaire, W_{dp} 57

CHAPITRE III : Méthode de calcul de la géométrie moléculaire 62

1°/ Calcul des coordonnées 65

2°/ Calcul des distances entre atomes 71

3°/ Calcul des angles 71

4°/ Calcul des dièdres 72

5°/ Calcul des moments dipolaires 72

CHAPITRE IV : Méthode de recherche de minimum 75

1°/ Les méthodes 76
a - méthode du Gradient 76
précision 77
b - méthodes UCLA et OAK RIDGE 80

2°/ Choix d'une méthode 82

3°/ Programmation 83

a - matrice IØP (I,J) du cyclohexane 85
b - organigramme du calcul de l'énergie d'interaction entre atomes non liés (cyclohexane), ET1 85
c - organigramme du calcul par la méthode du Gradient 87

IIème PARTIE

INTRODUCTION 89

CHAPITRE I : Cyclohexanes 91

1°/ Cyclohexane 92

2°/ Méthyl-cyclohexanes 101
a - géométrie 101
1 - résultats des calculs 101
2 - résultats expérimentaux 102
b - énergie 104

3°/ Diméthyl-1,3 cyclohexanes 104
a - géométrie 104
1 - résultats des calculs 104
2 - résultats expérimentaux 105

4°/ Tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane 106
a - géométrie 106
b - résultats expérimentaux 107

CHAPITRE II : Bicyclo (2.2.2) octane 108

1°/ But de cette étude 109

2°/ Résultats des calculs 111

3°/ Discussion 113

CHAPITRE III : Cyclohexanones 114

1°/ Quelques conformations 117
a - conformation chaise 117
b - conformation bateau symétrique 119
c - conformation bateau dissymétrique 120
d - conformation croisée 121
e - conformation "bateau déformé" 122

2°/ Relations entre ces conformations 123
a - inversion d'une conformation chaise en l'autre 123
b - version d'une conformation chaise en conformation bateau symétrique 125

c - inversion de la conformation bateau symétrique 126

3°/ Cyclohexanone 128
a - résultats géométriques et discussion 128
b - calcul de constantes d'écran 131
c - résultats énergétiques 133

4°/ Tertiobutyl-4 cyclohexanone 134
a - résultats géométriques 134
b - résultats énergétiques 135

5°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone 135
a - résultats géométriques 135
b - applications à la réactivité 136
c - résultats énergétiques 138

6°/ Cyclohexanone α bromée 139
a - résultats énergétiques 139
b - résultats géométriques 140
α - IR 140
β - UV 142
γ - moment dipolaire 146
δ - RMN 148

7°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone α bromée 149
a - résultats énergétiques 149
b - résultats géométriques 151
α - IR 151
β - UV 151
γ - moment dipolaire 152
δ - rayons X 153
ε - RMN 153
c - application à la réactivité 154

8°/ Cyclohexanone αα' dibromée 155

A - isomère *cis* 155
a - résultats énergétiques 155
b - résultats géométriques 156
α - IR 156
β - UV 158
γ - moment dipolaire 158

B - isomère *trans* 158
a - résultats énergétiques 158
b - résultats géométriques 160

9°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone αα' dibromée 160

A - isomère *cis* 160
a - résultats énergétiques 160
b - résultats géométriques 161
α - IR 161
β - UV 161
γ - moment dipolaire 161
δ - RMN 161
c - application à la réactivité 162

B - isomère *trans* 162
a - résultats énergétiques 162
b - résultats géométriques 163
α - IR 163
β - UV 164
γ - moment dipolaire 164

CHAPITRE IV : Système du bicyclo (3.1.1) heptane 168

1°/ Bicyclo (3.1.1) heptane 171
résultats géométriques 172

2°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptane 173
(apopinane ou norpinane)
résultats énergétiques 173

3°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-2 174
(nopinone)
a - résultats énergétiques 174
b - résultats géométriques 174
α - IR 174
β - RMN 175
c - application à la réactivité 175

4°/ Triméthyl-4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-2 177

A - verbanone 177
a - résultats énergétiques 177
b - résultats géométriques 177
α - IR 177
β - aplatissement du cycle 178
γ - RMN 178
c - application à la réactivité 178

B - isoverbanone 180
a - résultats énergétiques 180
b - résultats géométriques 180
α - IR 180
β - RMN 180

5°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 181
(isonopinone)
a - résultats énergétiques 181
b - résultats géométriques 181
α - aplatissement du cycle 181
β - IR 181
c - application à la réactivité 182

6°/ Triméthyl-2,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 182

A - isopinocamphone 182
a - résultats énergétiques 182
b - résultats géométriques 183
α - IR 183
β - RMN 183
γ - dichroïsme circulaire 183
c - application à la réactivité 184

B - pinocamphone 188
a - résultats énergétiques 188
b - résultats géométriques 188
c - application à la réactivité 189

7°/ Tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 191
a - résultats énergétiques 191
b - résultats géométriques 191
α - symétrie 191
β - IR 191
c - application à la réactivité 191

8°/ Dibromo-2,4 diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 192

A - isomère *cis* αα' dibromé 192
a - résultats énergétiques 192
b - résultats géométriques 193
α - IR 193
β - UV 193
γ - RMN 193
c - applications à la réactivité 194
α - bromation 194
β - réduction 195

B - isomère *trans* αα' dibromé 195
a - résultats énergétiques 195
b - résultats géométriques 196

9°/ Bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 196
a - résultats énergétiques 196
b - résultats géométriques 197
α - IR 197
β - UV 197
γ - RMN 198

10°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3 198

A - isonopinol 198
a - résultats énergétiques 199
b - résultats géométriques 199
c - préparation 199

B - néoisonopinol 199
a - résultats géométriques 200
α - dièdre H - O - C - H 200
β - RMN 200
b - préparation 200

11°/ Tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3 201
a - résultats énergétiques 202
b - résultats géométriques 202
c - préparation 202

12°/ Comparaisons de bicyclo (3.1.1) heptanol-3 diversement substitués 203

CHAPITRE V : Système du bicyclo (3.2.1) octane 207

1°/ Bicyclo (3.2.1) octane 210
a - résultats énergétiques 210
b - résultats géométriques 211

2°/ Bicyclo (3.2.1) octanone-3 212
a - résultats énergétiques 213
b - résultats géométriques 213
α - aplatissement du cycle 213
β - IR 214
γ - RMN 214
c - applications à la réactivité 214
α - bromation 214
β - réduction 215

3°/ Bromo-2 bicyclo (3.2.1) octanone-3 216
a - résultats énergétiques 216
b - résultats géométriques 217
α - IR 217
β - UV 217
γ - moment dipolaire 217
δ - RMN 218

4°/ *Cis* dibromo- 2,4 bicyclo (3.2.1) octanone-3 219
a - résultats énergétiques 219
b - résultats géométriques 221
α - aplatissement du cycle 221
β - IR, IV, moment dipolaire 221
γ - RMN 222
c - application à la réactivité 222

5°/ *Trans* dibromo-2,4 bicyclo (3.2.1) octanone-3 223
a - résultats énergétiques 223
b - résultats géométriques 223
α - IR, IV 223
β - RMN 224
c - application à la réactivité 225

6°/ Bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 et dérivés méthylés 226
a - résultats énergétiques 226
b - résultats géométriques 226
c - applications à la réactivité 227
α - épimérisation 227
β - spectre de masse 228

7°/ Bicyclo (3.2.1) octanol-3 229
a - résultats énergétiques 229
b - résultats géométriques 230
c - applications à la réactivité 231
α - réduction de la cétone 231
β - réduction magnésienne de la cétone (préparation du méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3) 231
γ - cyclisation (alcool endo) 231
δ - non-cyclisation (alcool exo) 232

8°/ Méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3 232
a - résultats énergétiques 232
b - résultats géométriques 232

9°/ Bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3 234
a - résultats énergétiques 234
b - résultats géométriques 234
c - applications à la réactivité 236
α - réduction de la cétone 236
β - acétolyse des tosylates 237
γ - cyclisation de l'acétate de bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3 endo 238

CHAPITRE VI : Effet Réflexe 241

1°/ Aspects géométriques des Effets Réflexe et anti-Réflexe 244

2°/ Aspects énergétiques des Effets Réflexe et anti-Réflexe 254

CONCLUSION 258

TABLEAUX

TABLEAU 1 : Paramètres de déformation angulaire
p. 24 - 25 - 26

TABLEAU 2 : Paramètres de torsion
p. 34

TABLEAU 3 : Fonctions d'interaction C...C, C...H, H...H aux courtes distances
p. 42

TABLEAU 4 : Différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane
p. 47

TABLEAU 5 : Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane
p. 49 - 50 - 51

TABLEAU 6 : Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane ($\Delta G°$, $\Delta H°$)
p. 47

TABLEAU 7 : Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane ($\Delta S°$)
p. 48

TABLEAU 8 : Fonctions d'interaction entre atomes non liés
p. 61

TABLEAU 9 : Energies du diméthyl-1,3 cyclohexane
p. 53

TABLEAU 10 : Energies de la bromo-2 cyclohexanone et de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone
p. 55

TABLEAU 11 : Equilibre conformationnel de la bromo-2 cyclohexanone
p. 56

TABLEAU 12 : Moments de groupes
p. 60

TABLEAU 13 : Cyclohexane
p. 92

TABLEAU 14 : Constantes de couplage ^3J
p. 94 - 95

TABLEAU 15 : Comparaison entre le cyclohexane et les méthyl-cyclohexanes
p. 100

TABLEAU 16 : Conformation du bicyclo (2.2.2) octane
p. 112

TABLEAU 17 : Interconversion des conformations de la cyclohexanone
p. 127

TABLEAU 18 : Calcul de constantes d'écran (cyclohexanone)
p. 132

TABLEAU 19 : Résultats énergétiques - cyclohexanones
p. 165 - 166

TABLEAU 20 : Destabilisation du brome axial en α du carbonyle dans la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone dibromée
p. 163

TABLEAU 21 : Déplacements chimiques et constantes de couplage de bicyclo (3.1.1) heptanol-3 diversement substitués
p. 204

TABLEAU 22 : Fréquences $\nu_{C=O}$ de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3, et dérivés αα' méthylés
p. 226

TABLEAU 23 : Energies du bicyclo (3.2.1) octanol-3
p. 229

TABLEAU 24 : Constantes de couplage du bicyclo (3.2.1) octanol-3
p. 230

TABLEAU 25 : Energies du méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3
p. 233

TABLEAU 26 : Energies du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3
p. 235

TABLEAU 27 : Constantes de couplage du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3
p. 234

TABLEAU 28 : Réduction de la bicyclo (3.2.1) octanone-3 et de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3
p. 237

TABLEAU 29 : Cinétique de l'acétolyse des tosylates de bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3
p. 237

TABLEAU 30 : Effet Réflexe - hydrocarbures
p. 246 - 247

TABLEAU 31 : Effet Réflexe - cétones
p. 248

TABLEAU 32 : Effet Réflexe - cétones α bromées
p. 250 - 251

TABLEAU 33 : Effet Réflexe - alcools
p. 252 - 253

TABLEAU 34 : Effet Réflexe - différences d'énergies entre les conformations chaise et bateau
p. 255 - 256

TABLEAU 35 : Effet Réflexe - équilibres conformationnels des cétones α bromées et *cis* αα' dibromées
p. 257

FIGURES

figures	pages	figures	pages
1	6	31	179
2	20	32	185
3	21	33	185
4	29	34	186
5	29	35	187
6	29	36	190
7	29	37	194
8	30	38	195
9	30	39	201
10	31	40	208
11	41		209
12	45	41	211
13	45	42	215
14	52	43	225
15	58	44	225
16	60	45	236
17	63	46	242
18	64	47	244
19	71		
20	72		
21	74		
22	77		
23	97		
24	110		
25	115 116		
26	137		
27	138		
28	169 170		
29	172		
30	176		

$\nu_{C=O} = 1278 + 68\ k - 2{,}2\ \theta$
$k = 10{,}244$

(HALFORD) (523)

$\nu_{C=O} = 2006 - 2{,}4\ \theta$

(BRAUMAN et LAURIE) (526)

$\Delta\nu_{C=O} = 7 + 13 \cos\theta$

(CANTACUZENE) (398)

$\Delta\lambda = -16 + 44 \cos^2\theta$

(JULG) (571)

$\Delta\lambda = -5 + 38 \cos^2\theta$

(p. 145)

$J = 8{,}5 \cos^2\phi - 0{,}28$ Hz $\quad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$
$J = 9{,}5 \cos^2\phi - 0{,}28$ Hz $\quad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$

(KARPLUS) (441)
(CONROY) (442)

$J = 11{,}3 \cos^2\phi - 0{,}28$ Hz $\quad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$
$J = 12{,}4 \cos^2\phi - 0{,}28$ Hz $\quad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$

(WÖHL) (146)

$J = 9{,}3 \cos^2\phi + \cos\phi \quad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$
$J = 12{,}7 \cos^2\phi + \cos\phi \quad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$

(TEISSEIRE, GALFRE, PLATTIER, CORBIER) (444)

$J = 10 \cos^2\phi \quad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$
$J = 16 \cos^2\phi \quad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$

(WILLIAMSON, JOHNSON) (447)

$J = 4{,}22 - 0{,}5 \cos\phi + 4{,}5 \cos 2\phi$

(KARPLUS) (443)

$J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$
$A \simeq 4,22 - 0,1\ (\theta + \theta' - 220)$
$B \simeq - 0,5 - 0,05\ (\theta + \theta' - 220)$
$C \simeq 4,5 - 0,12\ (\theta + \theta' - 220)$

(KARPLUS) (443)

$J = A \cos^2 \phi + n \cos \phi$
$A = 13,13$
$n = 0$

(BARFIELD, GRANT) (436)

$J = A \cos^2 \phi + n \cos \phi$
$A = 12,95$
$n = - 0,02$

(BARFIELD, GRANT) (436)

$J = 6,8 - 1,58 \cos \phi + 4,91 \cos 2\phi$

(p. 95)

$J = k_1 \cos^2 \phi \qquad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$
$k_1 = 12,4 \pm 0,5$
$J = k_2 \cos^2 \phi \qquad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$
$k_2 = 14,3 \pm 0,5$

(ABRAHAM, HOLKER) (446)

$^4J = 0,7\ (\cos^2 \phi' + \cos^2 \phi''') - 0,3$

(BARFIELD) (650)

$^4J = A \cos^2 \phi' \cos^2 \phi''' - B$
$A = 0,31 \qquad 0° \leqslant \phi', \phi''' \leqslant 90°$
$A = 1,07 \qquad 0° \leqslant \phi' \leqslant 90° \leqslant \phi''' \leqslant 180°$
$A = 3,61 \qquad 90° \leqslant \phi', \phi''' \leqslant 180°$

(BYSTROV, STEPANYANT) (583)

$^4J = 1,13 \cos^2 \phi' \cos^2 \phi'''$

(p. 154)

Ière PARTIE

METHODE

INTRODUCTION

La structure, l'énergie et la réactivité des molécules organiques sont liées (1). Après avoir mis l'accent sur l'existence de groupements fonctionnels, on s'est aperçu qu'il y avait de grandes variations dans les constantes d'équilibre et les vitesses de réaction pour des molécules présentant la même fonction. Ainsi, l'estérification de l'acide diméthyl-2,6 benzoïque par l'alcool éthylique n'est pas directement possible, alors que le composé non substitué,de même que celui dans lequel le groupement fonctionnel est éloigné du noyau par un groupe méthylène, peuvent être aisément estérifiés.

Certaines situations structurales sont reconnues plus ou moins favorables à un type de réactivité. C'est l'origine du concept de contrainte qui relie la structure à la réactivité en dehors de la réactivité propre des groupements fonctionnels.

Cependant il n'existe aucun procédé indiscutable pour évaluer quantitativement cette contrainte et les diverses méthodes thermochimiques utilisées donnent des résultats difficilement comparables (2, 3).

La diffraction X donne des renseignements dans l'état solide où les forces intermoléculaires sont importantes et ces renseignements ne sont pas nécessairement utilisables en phases liquide et gazeuse où la plupart des réactions chimiques ont cours (4).

La spectroscopie de micro-ondes et la diffraction électronique en phase vapeur ne s'adressent qu'à des substances suffisamment volatiles pour être étudiées à l'état gazeux.

Les spectres UV, IR, Raman et RMN, les mesures de moments dipolaires, de dichroïsme circulaire, les spectres de masse, le comportement chimique n'ont avec les paramètres géométriques d'une molécule que des relations quantitatives empiriques.

De toutes manières, ces procédés ne permettent pas d'établir une relation quantitative entre la structure et la réactivité, c'est-à-dire de préciser la notion de contrainte.

L'idée de calculer l'énergie et la géométrie moléculaires s'est imposée aux chimistes afin de réduire la part de tâtonnement dans l'expérimentation et d'orienter le choix d'expériences nouvelles. Depuis 1960 le développement des calculatrices électroniques a permis d'exploiter cette idée.

On peut classer les calculs qui ont été réalisés en deux grands groupes :

a- Les procédés qui relèvent de la mécanique ondulatoire ne sont pas applicables aux molécules compliquées. Il est impossible de résoudre exactement l'équation de SCHRODINGER correspondant à la molécule d'hydrogène, pourtant la plus simple de toutes. Il faut faire des approximations. Les hypothèses introduites dans les méthodes quantitatives de résolution approchée limitent les domaines de validité de ces méthodes. Il n'y a rien d'étonnant à ce que les résultats obtenus à l'aide de ces approximations, ne soient pas toujours en accord avec ceux de l'expérience,car les principes seuls demeurent sans défaut.

b- La méthode de WESTHEIMER (5) est apparentée à la mécanique classique ; l'approximation se situe donc déjà au niveau des principes. Cependant, la méthode a été appliquée avec un incontestable succès à différentes molécules de la chimie acyclique et alicyclique et quelques chercheurs l'ont utilisée dans l'étude stéréochimique des polymères et biopolymères (6 à 79).

Il existe aussi des tentatives de combinaison des deux groupes de méthodes (29).

Les buts de ce travail sont, d'une part, la mise au point d'une méthode, pour calculer conjointement la géométrie et l'énergie de molécules contraintes dans les séries du cyclohexane, du bicyclo (3.1.1) heptane et du bicyclo (3.2.1) octane ; et, d'autre part, l'étude des déformations géométriques et des modifications d'équilibres conformationnels connues sous le nom d'Effet Réflexe (80,81).

Nous exposerons les idées de WESTHEIMER concernant les relations entre l'énergie et la géométrie, puis les problèmes rencontrés dans le choix des paramètres du calcul.

Nous donnerons une méthode de calcul de la géométrie moléculaire et un procédé de recherche de minimum pour la fonction énergie.

Suivront les résultats des calculs concernant diverses molécules des séries du cyclohexane, du pinane et du bicyclo (3.2.1) octane. Ces résultats seront discutés et comparés aux informations expérimentales.

Puis nous dégagerons les lois qui nous ont paru ressortir de la comparaison de ces séries.

CHAPITRE I

LA METHODE DE WESTHEIMER

RESUME :

Nous définissons l'énergie de contrainte selon WESTHEIMER et nous établissons une relation mathématique entre cette énergie et les paramètres géométriques d'une molécule.

Il apparaît que la méthode de WESTHEIMER s'apparente au modèle des liaisons localisées et indépendantes.

Il intervient des termes correctifs qui traduisent l'imperfection du modèle.

$$W = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} k_{li}(l_i - l_{oi})^2 + \sum_{i=1}^{m} \frac{1}{2} k_{bi} (\theta_i - \theta_{oi})^2 + \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{q} \frac{1}{2} V_{ij}(1 + \cos 3 D_{ij})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{s} (o_{ij} e^{-bij\, r_{ij}} - c_{ij}/r_{ij}^{6})$$

INTRODUCTION :

Parmi les facteurs qui interviennent pour déterminer les proportions d'un équilibre, influencer le cours d'une réaction, modifier sa vitesse, il est commode de distinguer des facteurs stériques, des facteurs électrostatiques et des facteurs de résonance, bien que tous ces facteurs interagissent (1).

La méthode de WESTHEIMER calcule la part due aux facteurs stériques. Quand ces facteurs sont prédominants, ce qui est le cas pour les molécules contraintes auxquelles nous nous sommes intéressée, l'erreur créée en assimilant l'énergie moléculaire globale à la part due aux facteurs stériques est négligeable. L'énergie due aux effets stériques est appelée énergie de contrainte.

On fait l'hypothèse que l'énergie de contrainte d'une molécule est la somme de quatre termes :

- l'énergie d'élongation des liaisons : W_l
- l'énergie de déformation angulaire : W_b
- l'énergie de déformation des angles dièdres : W_d
- l'énergie d'interaction entre atomes non liés : W_a

Cette décomposition, évidemment en partie artificielle, permet d'évaluer l'influence des effets stériques par des calculs relativement simples.

Nous pensons que l'énergie d'interaction dipolaire n'est pas négligeable lorsque la molécule contient des dipôles permanents. Ce sont les sommes de l'énergie stérique et de l'énergie dipolaire (W_{dp}) que nous comparons lorsqu'il s'agit d'étudier la stabilité relative de deux conformères dotés de dipôles permanents.

1°/ Energie d'élongation des liaisons, W_l

On peut, approximativement, considérer l'ensemble de deux atomes ou groupements d'atomes liés comme un oscillateur sinusoïdal.

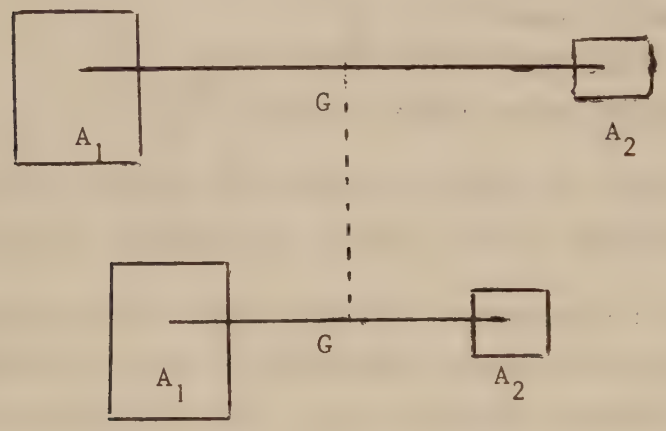
La force de rappel ramenant l'un des deux atomes à sa position d'équilibre initiale, est directement proportionnelle au déplacement, l désignant la distance entre les deux atomes à un instant donné (a) et l_o leur distance à l'équilibre (b) (fig. 1)

$$f = - k_l \ (l - l_o) \text{ (loi de Hooke)}$$

k_l est la constante de force du mouvement (stretching).

En l'absence de mouvement de translation, le centre de gravité du système est considéré comme fixé.

Figure 1



(a) $A_1 - A_2 = l$

$A_1 - G = l_1$

$A_2 - G = l_2$

(b) $A_1 - A_2 = l_o$

$A_1 - G = l_{o1}$

$A_2 - G = l_{o2}$

m_1 et m_2 sont les masses respectives de A_1 et A_2, γ_1 et γ_2 leurs accélérations respectives. Les forces qui, à un moment donné, attirent l'un vers l'autre A_1 et A_2 sont égales :

$$f = m_1 \gamma_1 = m_2 \gamma_2$$

Par définition du centre de gravité,

$$m_1 \, l_1 = m_2 \, l_2$$

$$m_1 \, l_{o1} = m_2 \, l_{o2}$$

$$m_1 \, (l_1 - l_{o1}) = m_2 \, (l_2 - l_{o2})$$

$$l_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \, l \quad \text{et} \quad l_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \, l$$

$$\gamma_1 = \frac{d^2 l_1}{dt^2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 l}{dt^2} \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \frac{d^2 l_2}{dt^2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 l}{dt^2}$$

$$f = \frac{m_1 \, m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 l}{dt^2} = \mu \frac{d^2 l}{dt^2}$$

μ est la masse réduite telle que :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

L'équation du mouvement est donc :

$$\mu \frac{d^2 (l - l_o)}{dt^2} = - k_1 \, (l - l_o)$$

En posant :

$$l - l_o = x$$

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} + k_1 x = o$$

La fonction :

$$x = x_m \sin \omega t \text{ avec } \omega = \sqrt{k_1/\mu}$$

est solution.

$$x_m = l_m - l_o$$

l_m est la distance maxima $A_1 - A_2$.

L'énergie totale d'un système animé d'un mouvement sinusoïdal est constante, quand l'énergie potentielle est nulle, la vitesse v_m est maxima et l'énergie totale est égale à :

$$\frac{1}{2} \mu v_m^2$$

$$v_m = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{max} = x_m \sqrt{k_1/\mu}. \left(\cos \sqrt{k_1/\mu}. t\right)_{max} = x_m \sqrt{k_1/\mu}$$

d'où :

$$W_1 = \frac{1}{2} \mu V_m^2 = \frac{1}{2} k_1 x_m^2 = \frac{1}{2} k_1 (l_m - l_o)^2.$$

W_1 est l'énergie nécessaire pour distendre la liaison $A_1 - A_2$ de la longueur l_o à la longueur l_m. L'énergie de contrainte d'élongation est nulle dans une liaison quand sa longueur est égale à l_o. Si on connaissait la constante de force du mouvement d'élongation d'une liaison i entre deux atomes A_1, A_2, et la distance d'équilibre l_{oi}, il serait possible d'évaluer l'énergie de contrainte W_1 dans une molécule contenant une liaison $A_1 - A_2$ de longueur l.

Des calculs à partir de spectres IR pour un certain nombre de molécules ont conduit à des valeurs de k_1 approximativement constantes pour l'élongation de la liaison C — H, celle de la liaison C — C, etc...; les constantes de forces des liaisons particulières sont donc approximativement indépendantes des détails de la molécule où ces liaisons apparaissent. Diverses mesures (Rayons X, micro-ondes, etc...) ont aussi établi la constance approximative de la longueur de la liaison C — H, celle de la liaison C — C, etc.., de sorte qu'on peut faire l'hypothèse de l'indépendance des n liaisons d'une même molécule et calculer l'énergie totale de contrainte d'élongation par l'expression :

$$W_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} k_{1i} \, (l_i - l_{oi})^2$$

2°/ <u>Energie de déformation angulaire (tension de BAYER)</u>, W_b

Un raisonnement et des hypothèses analogues conduisent à évaluer l'énergie totale de contrainte de déformation angulaire, pour une molécule à n angles de valence à :

$$W_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} k_{bi} \, (\theta_i - \theta_{oi})^2$$

k_{bi} est la constante de force du mouvement de déformation symétrique dans le plan (scissoring) de l'angle i, θ_i est la valeur de i dans la molécule et θ_{oi} est la valeur d'équilibre de l'angle i.

La description précédente de la molécule considérait les diverses liaisons comme strictement indépendantes ; le terme W_b améliore cette description en introduisant une interaction entre liaisons adjacentes.

3°/ Energie de déformation des dièdres (tension de PITZER), W_d

Pour une molécule à n liaisons et comportant m dièdres autour de chaque liaison, l'expression la plus commune de l'énergie de torsion est :

$$W_d = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{2} V_{ij} (1 + \cos 3D_{ij})$$

Ceci revient à faire l'hypothèse qu'un dièdre, D_{ij}, n'est pas contraint lorsque sa mesure est égale à $\pi/3$ ou à un multiple de $\pi/3$. V_{ij} est l'énergie nécessaire pour contraindre ce dièdre de $\pi/3$ à 0.

Le terme W_d améliore encore la description de la molécule en introduisant une interaction entre liaisons en 1...3.

4°/ Energie d'interaction entre atomes non liés, W_a

1 - Formules

On a introduit des forces entre atomes non liés d'une même molécule. Le rôle de ce terme correctif est d'améliorer la description initiale des liaisons localisées et indépendantes, et de manifester que chaque atome participe à l'ensemble des liaisons.

Par anologie avec les interactions intermoléculaires de VAN DER WAALS, on a l'habitude de choisir des fonctions de type LENNARD-JONES :

$$W = \frac{d}{r^{12}} - \frac{c}{r^6}$$

ou de type BUCKINGHAM (84) :

$$W = ae^{-br} - \frac{c}{r^6}$$

ou encore (34-112) :

$$W = ae^{-\frac{br}{r^x}} - \frac{c}{r^6}$$

EVANS (85 p. 42), d'après les travaux d'UNSOLD, BRUCK et POLLACK (86), admet qu'une loi exponentielle de la forme ae^{-br} représente l'effet des forces répulsives de façon plus satisfaisante qu'une loi en fonction de l'inverse d'une puissance de la distance.

Aux courtes distances, il y a répulsion, aux grandes distances l'effet des forces attractives l'emporte.

Toutes les tentatives, essentiellement empiriques, pour exprimer numériquement ces interactions, n'ont conduit qu'à des résultats fragmentaires (87).

De telles fonctions supposent que les interactions entre atomes non liés, attractives et répulsives, sont rigoureusement additives et isotropes.

a - En ce qui concerne l'isotropie de ces interactions, on est conduit à faire les remarques suivantes :

La répartition des électrons dans un atome lié n'est pas sphérique, la valeur des interactions d'un atome avec le reste de la molécule ne dépend pas seulement de la distance mais aussi de la direction et de la nature des liaisons engagées par cet atome.
Le rayon d'impénétrabilité des atomes isolés (rayon de VAN DER WAALS) n'est pas identique à leur rayon d'impénétrabilité lorsqu'ils sont liés (88).

Selon PAULING (89), ce rayon serait plus petit dans les directions perpendiculaires aux liaisons que dans les directions de ces liaisons.
Selon WILLIAMS (90), il conviendrait de déplacer le centre des atomes d'hydrogène de 10% de la longueur de liaison X — H vers X.
ALLINGER (91) convient de situer ce centre à 92% de la longueur de liaison X — H à partir de X.
JOLIET et BERTHON (92) attribuent au groupement méthyle un rayon de 2,07 Å suivant l'axe C — CH_3 et 3,75 Å dans la direction perpendiculaire.
Les polarisabilités, transversale et longitudinale, de la liaison C — H ne sont pas très différentes de sorte que l'hydrogène peut encore être assimilé à une sphère ; il n'en est pas de même pour les polarisabilités des liaisons C — C et C — Br : le carbone, le brome ne peuvent donc pas être assimilés à des sphères (93 à 95).

b - En ce qui concerne l'additivité, celle des interactions répulsives est généralement admise quand on peut considérer que le système ne contient que les liaisons localisées (86-96 à 106).
Mais l'additivité des interactions attractives est constestée (107 à 111).
On ne sait rien de la perturbation créée lorsqu'une liaison s'interpose entre deux atomes non directement liés. Selon SIMMONS et WILLIAMS (113), il conviendrait dans ce cas de négliger les interactions.

2 - Nature des interactions intermoléculaires de VAN DER WAALS

Ces interactions sont responsables de la cohésion des atomes de gaz rares à l'état solide, de phénomènes d'adhérence entre solides et liquides, de phénomènes d'adsorption, de la cohésion des cristaux moléculaires, du comportement des gaz réels, etc...

a - Les interactions intermoléculaires attractives de VAN DER WAALS sont attribuées à trois effets :

- Un effet d'orientation entre molécules dotées d'un moment dipolaire permanent (KEESOM),
- Un effet d'interaction entre le dipôle permanent d'une molécule et le dipôle induit par celui-ci dans une molécule voisine (DEBYE),
- Enfin, un effet de dispersion (LONDON) (114 à 116).

"Si on prenait à tout moment une photographie instantanée d'une molécule, on observerait pour les noyaux et l'ensemble des électrons des configurations variables, présentant en général des moments dipolaires. Dans une molécule de gaz rare à symétrie sphérique, exactement comme dans un oscillateur isotrope, la moyenne d'un grand nombre de ces états instantanés n'indiquerait naturellement aucune direction préférentielle. Ces dipôles, associés au mouvement d'une molécule au zéro absolu et variant très rapidemant, produisent un champ électrique. Ils agissent sur la polarisabilité d'une autre molécule et y provoquent des dipôles induits qui sont en phase et en interaction avec les dipôles instantanés qui les produisent." (D'après LONDON, cité par EVANS (85 p. 42)).
"L'influence de cet effet de dispersion est toujours considérable et représente de loin le terme le plus important dans la plupart des cas" (85).

b - Quant à <u>la nature des forces répulsives</u>, LONDON les décrit ainsi :
"Même si une molécule ne présente aucun multipôle permanent et possède, au contraire, une structure à symétrie sphèrique parfaite, indépendamment de tous les effets dus au mouvement électronique interne, la répartition moyenne de la charge provoque une forte interaction, de caractère pour ainsi dire "statique",entre les molécules. Ceci provient simplement du fait qu'en se prénétrant mutuellement les nuages électroniques de deux molécules ne se comportent plus comme un écran parfait à l'égard des charges nucléaires et les noyaux se repoussent par suite des forces électrostatiques de COULOMB.
Il faut également ajouter à celle-ci une deuxième influence ; en effet, la pénétration de deux nuages électroniques se trouve limitée par le principe d'exclusion de PAULI : deux électrons ne peuvent se trouver dans le même élément de volume ou d'espace que si leurs vitesses sont suffisamment différentes.
Ceci indique que pour réaliser la pénétration mutuelle de deux nuages électroniques, il faut augmenter la vitesse et par conséquent l'énergie cinétique du mouvement électronique interne : il faut fournir de l'énergie pour rapprocher les molécules et il existe donc entre elles des forces de répulsion" (85 p. 43-44).

3 - Nature des interactions intramoléculaires attractives

SINANOGLU (117-118), CLEMENTI (119), ALLEN, CLEMENTI et GLADNEY (120), LÖWDIN (121), entre autres, définissent l'énergie de corrélation électronique d'un système moléculaire comme la différence entre l'énergie exacte dorrigée des effets relativistes et l'énergie calculée par une méthode de HARTREE-FOCK.

Selon SINANOGLU (117), l'énergie de corrélation provient de la différence entre l'énergie de répulsion interélectronique totale et la partie calculée par l'opérateur HAMILTONIEN, de HARTREE-FOCK.

Par suite du mouvement des électrons, des dipôles instantanés apparaissent dans les molécules et interagissent. Ce sont ces interactions qu'exprime l'énergie de corrélation (122).

Une partie de cette énergie d'interaction, celle qui provient d'électrons appartenant à des atomes non liés, peut être identifiée à l'énergie d'attraction entre ces atomes (123-124).

Chaque fois que des calculs sont rapportés (123-125-126), ils montrent que cette partie de l'énergie de corrélation n'intervient que pour une faible part dans l'énergie totale (124).

De plus, d'après SINANOGLU et FU-TAÏ TUAN (124), même lorsque l'énergie de corrélation est relativement grande, elle est sans influence sur les orbitales et donc sur la géométrie moléculaire.

On en conclut que l'énergie de dispersion ne doit pas être prise en considération dans les calculs de type WESTHEIMER pour calculer la géométrie la plus probable, elle intervient comme une petite correction sur le résultat énergétique (83).

5°/ Energie dipolaire, W_p

L'énergie potentielle d'interaction de deux dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ est :

$$W_p = \frac{1}{\varepsilon |\vec{R}|^3} \left(\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 . \vec{R})\ (\vec{\mu}_2 . \vec{R})}{|\vec{R}|^2} \right)$$

$|\vec{R}|$: distance des deux dipôles (127 à 129-130 p. 461)

ε : constante diélectrique, dans le vide $\varepsilon = 1$

CONCLUSION :

Ainsi définie, l'énergie de contrainte représente l'excès d'énergie d'une structure donnée, de longueurs de liaison $\{l_i\}$, d'angles de valence $\{\theta_i\}$, de dièdres $\{D_{ij}\}$, sur une structure fictive, de longueurs de liaison $\{l_{oi}\}$, d'angles de valence $\{\theta_{oi}\}$, dont tous les dièdres seraient égaux à $\pi/3$ ou multiples de $\pi/3$. L'ensemble des l_o, θ_o, constituent des valeurs de référence.

Les conformations d'une molécule correspondent à des minima de l'énergie de contrainte ; la conformation la plus stable correspond au minimum le plus profond.
La molécule dont on calcule la géométrie, est la molécule figée et isolée dans le vide puisqu'on n'envisage aucune contrainte intermoléculaire.
La différence d'énergie de contrainte entre deux conformères est assimilée à la différence d'enthalpie à la température qui correspond au choix des paramètres l_o, θ_o, k_l, k_θ, V. Ce qui revient à négliger la différence des énergies vibrationnelles à 0° K. Enfin pour relier l'énergie de contrainte à la différence d'énergie libre entre deux conformères, il faut encore connaître leur différence d'entropie.

CHAPITRE II

CHOIX DES PARAMETRES, VALEURS DE REFERENCE, FONCTIONS D'INTERACTION

RESUME :

Dans l'expression mathématique de l'énergie de contrainte, interviennent des constantes. Nous discutons leur origine, et les valeurs numériques qui ont été choisies par d'autres chercheurs.
Nous établissons un jeu de"constantes" en faisant le choix d'un certain nombre de tests pour vérifier sa validité :

- géométries connues par différentes méthodes physiques, et
- différences d'enthalpie entre conformères également bien étudiées, (cyclohexane, méthyl-cyclohexanes, diméthyl-1,3 cyclohexanes, α bromo-cyclohexanones, αα' *cis* dibromo-cyclohexanones).

Ce jeu de "constantes" est ensuite utilisé pour tous les calculs indépendamment des particularités de chaque molécule.

1°/ Energie d'élongation des liaisons, W_l

Les constantes de force des mouvements d'élongation des liaisons sont plus grandes que celles des mouvements de déformation angulaire :

$$k_l = 4{,}8.10^5 \text{ erg/cm}^2 \text{ (liaison C — H)}$$

$$k_b = 0{,}32.10^{-11} \text{ erg/radian}^2 \text{ (angle H — C — H) (131)}$$

de sorte qu'un changement de 0,05 Å de la longueur de liaison C — H est aussi "coûteux" en énergie qu'une déformation de plus de 11° d'un angle H — C — H.

L'analyse par diffraction X ou électronique de nombreux hydrocarbures a montré que les longueurs de liaison étaient sensiblement constantes d'une molécule à une autre, entre atomes dans le même état d'hybridation (132 à 171).

Il est donc possible, pour diminuer le nombre des variables et alléger les temps de calcul, de faire l'hypothèse de l'invariance des longueurs de liaison. C'est ce qu'ont fait de nombreux chercheurs, notamment HENDRICKSON, KITAIGORODSKY, BUCOURT, GENESTE (8 à 24).

ALLINGER et ses collaborateurs (91) retrouvent les longueurs de liaison exceptionnellement grandes des petits cycles en utilisant une énergie d'interaction "stretch-bend" par analogie purement formelle avec les constantes de force IR.
Pour un angle A — B — C :

$$E_{\text{"stretch-bend"}} = k_{l\theta}\ (\Delta l_{abc})\ (\Delta\theta_{abc})$$

Les $k_{l\theta}$ sont négatifs et calculés de façon à retrouver la géométrie du cyclobutane,

$$\Delta l_{abc} = |l_{A-B} - l°_{A-B}| + |l_{B-C} - l°_{B-C}|$$

$$\Delta\theta_{abc} = |\theta_{ABC} - \theta°_{ABC}|$$

Le procédé a été repris par ALTONA (172).

Nous avons considéré que les longueurs de liaison étaient invariantes et nous avons utilisé, lorsqu'elles étaient connues, les mesures des longueurs de liaison déterminées par diffraction électronique en phase vapeur, dans les molécules que nous étudiions ou, à défaut, dans les molécules les plus voisines (403-496-497) .

2°/ Energie de déformation angulaire, W_b

1 - Choix des constantes de référence, $\{k_{bi}\}$, $\{\theta_{oi}\}$

Dans les calculs de constantes de force à partir des spectres IR et Raman, on attribue aux angles dont le sommet est un carbone tétragonal, la valeur du tétraèdre régulier, 109°28' ; il serait cohérent, lorsqu'on utilise ces constantes de force dans un calcul d'énergie conformationnelle, d'attribuer aux angles correspondants une valeur de référence égale à 109°28'.
On a abandonné cette référence dans le but de tenir compte dans l'énergie de déformation d'un angle (1 — C — 3) des interactions entre atomes non liés en 1...3.

On a pris l'habitude de choisir comme valeur de référence pour les angles, les valeurs qu'ils ont dans les molécules aliphatiques, notamment les n-alcanes (24).

Considérant que nous étudiions des molécules alicycliques, nous avons utilisé comme angles et constantes de force de référence, des valeurs numériques issues de mesures sur des dérivés cyclohexaniques chaque fois que de telles données étaient disponibles. Dans cette voie, WIBERG et LAMPMAN (26), pour étudier les dihalogéno - 1,3 cyclobutanes,ont utilisé des valeurs de référence déterminées sur le cyclobutane et ses dérivés.

2 - Correction d'anharmonicité

Le mouvement de déformation des angles n'est pas rigoureusement harmonique de sorte que la loi de HOOKE est inexacte pour des déviations angulaires dépassant 5° (82). W_b est alors surestimée.
Diverses corrections ont été proposées (83) :

DAUBEN (173) remplace k_b par $(b - a\,\Delta\theta)$ pour $\Delta\theta > 20°$, les valeurs numériques de a et b sont calculées pour reproduire les données expérimentales dans le cas du cyclobutane.

ALLINGER (44) remplace $\Delta\theta^2$ par 5 $\Delta\theta$ pour $\Delta\theta > 5°$, puis obtient de meilleurs résultats (48) avec l'expression :

$$W_b = \frac{1}{2} k_\theta \, (A \, \Delta\theta^2 + B \, \Delta\theta + C)$$

A, B et C sont des constantes rapportées dans le tableau ci-dessous :

$\Delta\theta$ (d°)	A	B	C
0 - 0,5	1,0	0	0
0,5 - 15,8	0,15	0,85	- 0,21
15,8 - 18,0	8,47	- 261,94	2 075,85
18,0 - 18,97	23,08	- 785,95	6 809,92
18,97 - 19,4	- 91,25	3 549,71	- 34 332,69
> 19,4	0,0	9,13	10,95

Ces dix-huit valeurs empiriques conduisent à une évaluation correcte de l'énergie mais n'ont aucune signification physique.

D'après les travaux d'ALLINGER (91), il semble que les corrections d'anharmonicité sont essentiellement nécessaires dans le cas de calculs où les longueurs de liaison sont variables. En effet, lorsqu'on utilise la loi de HOOKEavec ces hypothèses, les longueurs calculées s'éloignent beaucoup des résultats expérimentaux alors que, lorsque les longueurs de liaison sont invariantes, le seul inconvénient est que l'énergie de déformation angulaire est surestimée.

Cependant, dans le cas de composés bicycliques pontés contenant des petits cycles, comme le norbornane, ALLINGER (91) et SCHLEYER (3) constatent que les expressions corrigées conduisent à une énergie totale trop faible par sous-évaluation de l'énergie d'interaction entre atomes non liés en 1...3.

En effet, puisqu'ils choisissent des valeurs de référence, $\{\theta_{oi}\}$ différentes de 109° 28', une partie de W_b représente l'énergie de non-liaison en 1...3 ; et toute tentative pour diminuer la valeur numérique de l'énergie d'interaction angulaire conduit du même coup à sous-évaluer l'énergie d'interaction entre atomes non liés en 1...3.

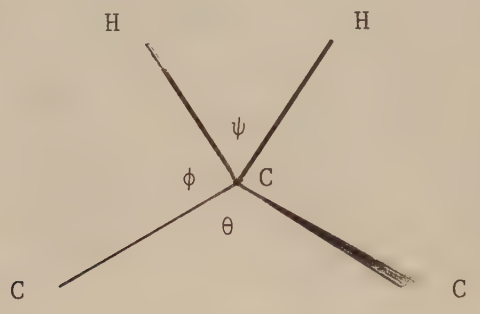
Nous en concluons que pour ces composés bicycliques,une correction d'anharmonicité ne s'impose pas.

3 - Réduction du nombre des variables

On a tenté de réduire le nombre des angles à considérer dans le but d'alléger les temps de calcul :

Dans un premier travail, HENDRICKSON(8) choisit des valeurs de référence pour les angles d'un groupe méthylène et cherche l'énergie minimale pour une valeur fixée θ de l'angle C — C — C (fig. 2).

Figure 2



On fait l'hypothèse que tous les angles C — C — H sont égaux :

$$W_m = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_o)^2 + 4.\frac{1}{2} k_\phi (\phi - \phi_o)^2 + \frac{1}{2} k_\psi (\psi - \psi_o)^2$$

En résolvant l'équation :

$$W_m = \frac{1}{2} k_{eff} (\theta - \theta_o)^2$$

on trouve une constante de force"effective", k_{eff}.
Il suffit, ensuite, dans les calculs conformationnels, de s'intéresser à l'énergie de déformation de l'angle C — C — C seul, en utilisant k_{eff} et θ_o dans l'expression de W_b.

Lorsque l'énergie minimale est atteinte, l'angle C — C — C a pour valeur θ_m, on en déduit les valeurs des angles C — C — H et H — C — H en utilisant des formules d'hybridation†(174) .

C'est la méthode adoptée par BIXON et LIFSON (24) .

†voir la note à la fin du paragraphe .

Dans un travail ultérieur, HENDRICKSON (11) choisit θ_o(112°) et calcule ϕ_o et ψ_o par des formules d'hybridation[†](174) .Pour une valeur donnée θ de l'angle C — C — C ,les mêmes formules permettent de calculer ϕ et ψ. A l'aide des constantes de forces utilisées par WESTHEIMER (5), HENDRICKSON calcule l'énergie de contrainte, W_b, pour un méthylène d'angle C — C — C égal à θ.

De l'équation :

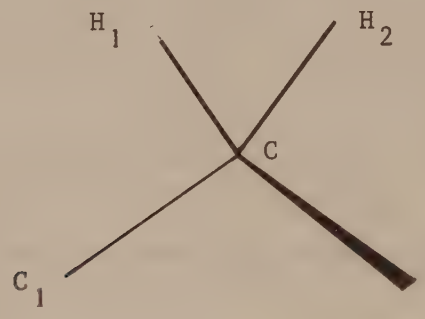
$$W_b = \frac{1}{2} k_{eff} (\theta - \theta_o)^2$$

il déduit la valeur d'une constante de force "effective". Les calculs sont conduits, ensuite, comme précédemment.

WILLIAMS, STANG et SCHLEYER (83) remarquent que, si on accepte de déduire les valeurs de référence ϕ_o et ψ_o de θ_o, il n'y a pas lieu de considérer que les angles H — C — C et H — C — H sont contraints lorsque leurs valeurs sont, ϕ et ψ, déduites de θ par les mêmes formules d'hybridation.

En ce qui nous concerne, nous avons, dans un premier temps, fait l'hypothèse que les molécules étudiées avaient un plan de symétrie, et que chaque groupe méthylène avait une symétrie locale (fig. 3)

Figure 3



$C_1 - C - C_2 = \theta$

$H_1 - C - H_2 = \psi$

$H_1 - C - C_1 = H_1 - C - C_2 = \phi$

$H_2 - C - C_1 = H_2 - C - C_2 = \phi'$

La symétrie Cs de ces molécules paraît justifiée. Par contre, l'hypothèse de symétrie qui concerne les groupes méthylènes n'est pas toujours exacte, par exemple, un hydrogène porté par le carbone - 2 de l'isonopinone (fig. 28) n'est pas soumis aux mêmes interactions non liées du côté du carbone - 1 et du côté du carbone - 3, et les angles H — C_2— C_1 et H — C_2— C_3 ne sont pas égaux.

Dans un deuxième temps, disposant de moyens de calcul plus puissants, nous n'avons imposé aucune symétrie a priori. Nous comparerons les résultats des deux séries de calcul.

Nous avons décompté tous les angles de liaison, six pour un méthylène (fig. 3), et adopté pour valeurs de référence les résultats de mesures par diffraction électronique sur des molécules alicycliques ou éventuellement, aliphatiques, ou habituellement utilisées dans les calculs d'énergie de contrainte.

Nous avons choisi pour les constantes de force les valeurs calculées à partir des spectres de rotation-vibration, les plus récentes, ou employées dans des calculs précédents (5-131-175 à 177 et réf. du tableau I).

Ces valeurs sont rapportées dans le tableau I.

† Note : Formules d'hybridation

Les orbitales hybrides d'un carbone méthylènique sont deux à deux symétriques, t_1 et t_2 par rapport au plan xy, t_3 et t_4 par rapport au plan yz.

Les fonctions suivantes, par exemple, satisfont à cette symétrie :

$$t_1 = as - by + \frac{1}{\sqrt{2}} z$$

$$t_2 = as - by - \frac{1}{\sqrt{2}} z$$

$$t_3 = a's + \frac{1}{\sqrt{2}} x + cy$$

$$t_4 = a's - \frac{1}{\sqrt{2}} x + cy$$

Les conditions de normalisation sont :

$$a^2 + b^2 + \frac{1}{2} = 1$$

$$a'^2 + c^2 + \frac{1}{2} = 1$$

celles d'orthogonalité sont :

$$aa' - bc = 0$$

$$a^2 + b^2 - \frac{1}{2} = 0$$

on en déduit :

$$b = (\frac{1}{2} - a^2)^{\frac{1}{2}}, \quad c = (\frac{1}{2} - a'^2)^{\frac{1}{2}} \text{ et } a^2 + a'^2 = \frac{1}{2}$$

Les angles α et β des directions principales des orbitales t_1, t_2 et t_3, t_4 sont :

$$\cos \alpha = \frac{-a^2}{1 - a^2} \quad \text{et} \quad \cos \beta = \frac{-a'^2}{1 - a'^2}$$

Connaissant α, on en déduit successivement a, a' et β.

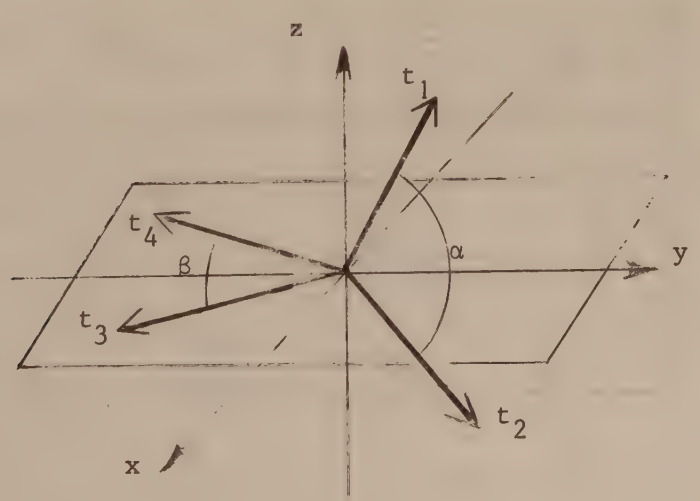
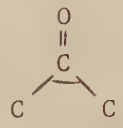
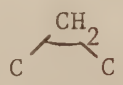
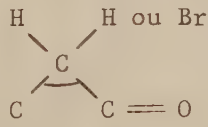
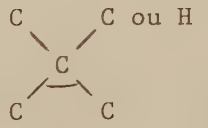
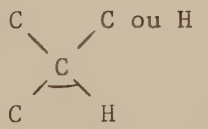
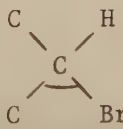


TABLEAU 1 1 mdyn.Å = 10^{-11} erg = 10^{-18} joule = (10^{-18}.2,39.10^{-4}) kcal

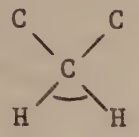
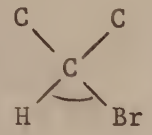
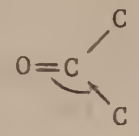
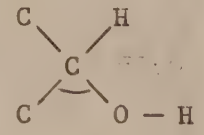
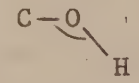
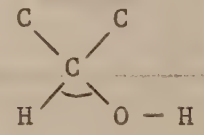
k_b (kcal.mole^{-1}.radian^{-2}) = k_b (mdyn.Å.radian^{-2}).2,39.10^{-22}.6,0238.10^{23} = k_b (mdyn.Å.radian^{-2}).143,97

Les références entre parenthèses correspondent aux valeurs de k_b entre parenthèses, utilisées lors des essais.

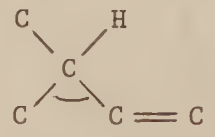
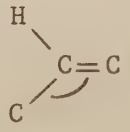
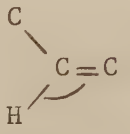
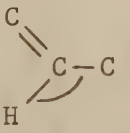
angles	θ_o (d°)	θ_o (radian)	références bibliographiques	k_b mdyn.Å.radian^{-2}	k_b kcal.mole^{-1}.radian^{-2}	références bibliographiques
	116	2,02459	14-178-130.	1,65 (0,64) (0,65)	237,548	186-187-190 (188)-(189)
	112	1,95477	11-36-132-133-134 136-139-140	0,90 (1,00)	129,572	8-10-18-175-191- 331-(188)-(189)- (192)
	111	1,93732	179	0,90 (1,084)	129,572	(190)
	112	1,95477		1,086	156,350	175
	110	1,91986	134-136	0,66 (0,578)	95,019	140-(186)
	110	1,91986	135-180 à 183	0,82	117,833	177-193

.../...

TABLEAU I (suite)

angles	θ_o (d°)	θ_o (radian)	références bibliographiques	k_b mdyn.Å.radian^{-2}	k_b kcal.mole^{-1}.radian^{-2}	références bibliographiques
	108	1,88496		0,55 (0,467) (0,56) (0,54) (0,435)	79,183	22-177 (186)-(188)-(194) (145)
	108	1,88496	47	0,71	102,238	177
	122	2,12931	184-185	1,00 (1,09)	143,969	186-190 (188)
	111	1,93732	47	0,98	141,089	47
	95,2	1,66155	47	0,76	109,416	47
	107,2	1,87099	47	0,50	71,984	47

.../...

angles	θ_o (d°)	θ_o (radian)	références bibliographiques	k_b mdun.Å.radian^{-2}	k_b kcal.mole^{-1}.radian^{-2}	références bibliographiques
	111	1,93732	47	1,10	158,400	47
	122,35	2,14326	47	1,10	158,400	47
	118,80	2,08392	47	0,66	95,019	47
	117,80	2,05600	47	0,66	95,019	47

3°/ Energie de déformation des dièdres, W_d

1 - Cas des dièdres dont l'arête est une liaison simple entre deux carbones tétragonaux (fig. 4)

Ces dièdres sont au nombre de neuf.

a - Existence d'une barrière de rotation

La rotation du groupe a, b, c, autour de la liaison 1 — 2 n'est pas libre, on doit franchir une barrière d'énergie pour amener le système de l'état décalé (A) à l'état éclipsé (B).

Pour l'éthane, la barrière de rotation est une fonction de période $2\pi/3$ de l'angle θ (fig. 4). Quand les substituants des carbones 1 et 2 sont différents (n-butane, dichloro-1,2 éthane,...) la forme de la barrière de rotation est plus compliquée (199 à 223) (fig. 5,6 et 7).

La plupart des calculs sont faits avec la barrière de rotation de l'éthane pour les dièdres dont l'arête est une liaison simple entre deux carbones tétragonaux. WIBERG (27), puis GLEICHER et SCHLEYER (25) font porter cette barrière en parts égales sur les neuf dièdres (fig. 4),

$$V_{ij} = 2{,}8/9 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

BIXON et LIFSON (24) préfèrent la barrière de rotation du propane (228 à 235)

$$V_{ij} = 3{,}4 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

WAEGELL, POUZET et OURISSON (6) ont préféré celle du butane (133-199-213-229-236) en considérant que les interactions entre atomes non liés en 1...4 sont comprises dans le terme W_d.

On est conduit à s'interroger sur la nature de la barrière de rotation (39-216-237 à 266).

b - Origine de la barrière de rotation

Une première hypothèse actuellement abandonnée (266-267) attribuait l'empêchement à la libre rotation de l'éthane aux interactions entre atomes non liés en 1...4.

LASSETTRE et DEAN (254) pensent qu'il s'agit d'une interaction répulsive quadrupolaire entre liaisons polarisées C — H, mais WILSON (237) a montré que la liaison C — H devrait être alors purement ionique, $C^- - H^+$, pour rendre compte des valeurs expérimentales. Or, dans l'éthane, la liaison C — H n'est que faiblement polarisée, et dans le sens $C^+ - H^-$ (211).

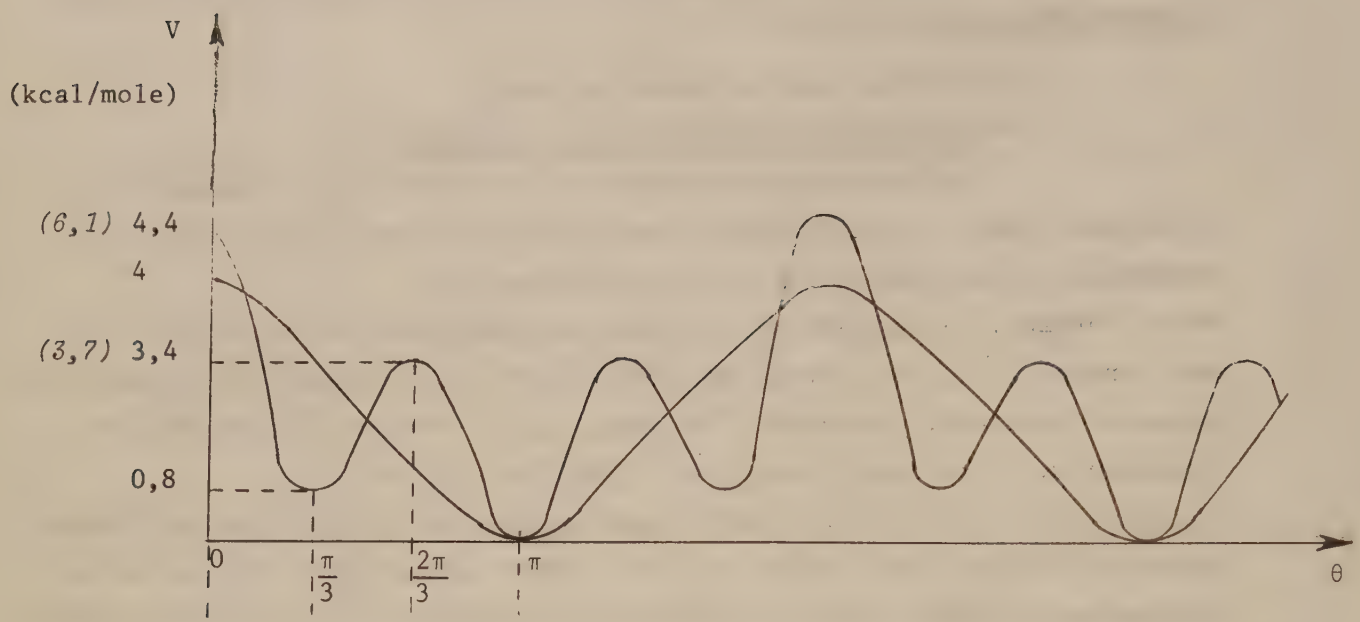


Figure 7 : Barrière de rotation du n-butane

(130 p. 9-211 p. 197-199-224 p. 126-213 (valeurs de V en italique)
En réalité, pour le conformère le plus stable, θ est supérieur à π/3 (225-226-227 p. 30).

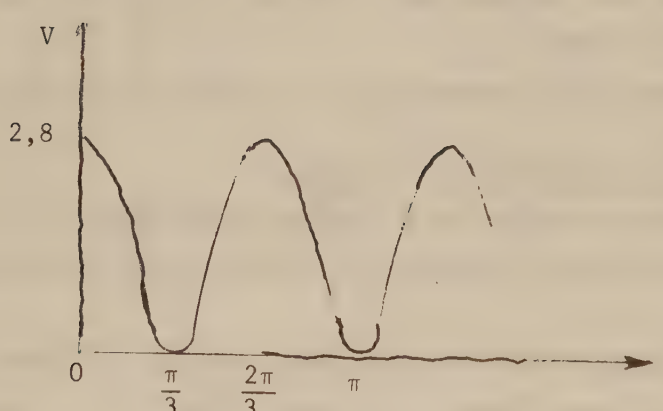


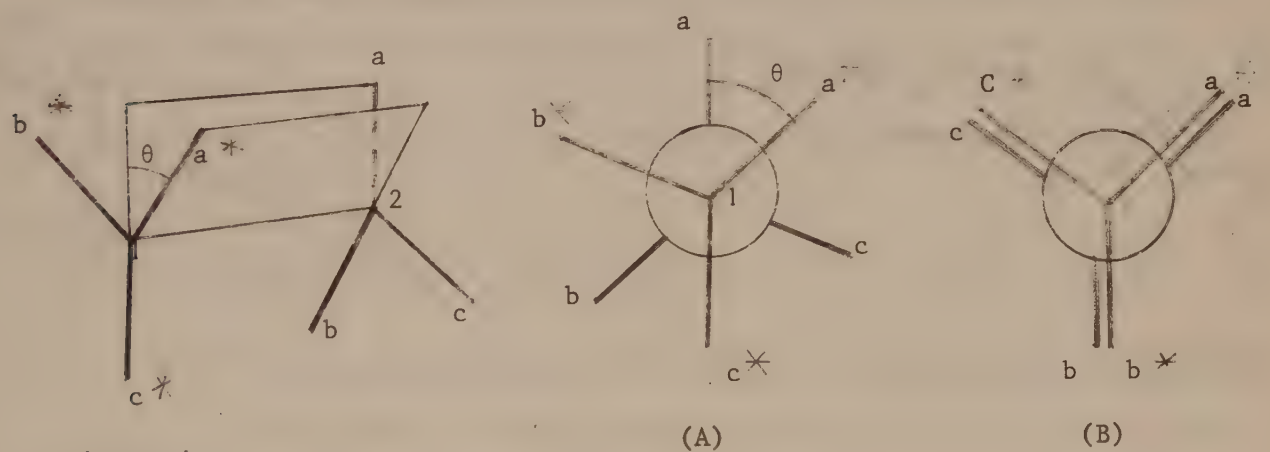
Figure 6 : Barrière de rotation de l'éthane

(130-211-195-208-224 p. 125)

EYRING et ses collaborateurs (269-270) ont suggéré que la forme décalée était stabilisée par un effet d'hyperconjugaison des liaisons C — H.
PAULING (268) attribue partiellement la barrière d'énergie à une interaction d'échange entre électrons des liaisons C — H.

c - Choix des valeurs numériques de V_{ij}

Si on accepte l'idée que l'empêchement à la libre rotation provient d'une interaction entre électrons des liaisons 1_1, 1_2, 1_3 et 1_4, 1_5, 1_6, (fig. 8), la proposition de WAEGELL, POUZET et OURISSON (6) est la plus justifiée.
Ainsi, pour le bromo-2,diméthyl-6,6 bicyclo(3.1.1)heptane, il faudrait utiliser la barrière du n-butane pour les dièdres dont l'arête est la liaison 3 — 4, celle du méthyl-2 butane (199-201-271) pour les liaisons 4 — 5, 5 — 7 et 1 — 7, celle du triméthyl-2,2,3 butane pour la liaison 1 — 6, celle du bromo-2 butane pour la liaison 2 — 3, et celle du bromo-3,méthyl-2 butane pour la liaison 1 — 2 (fig. 9).
En fait les données expérimentales sont trop peu nombreuses (252-327-130) p. 140), et nous avons dû renoncer à l'idée d'utiliser des barrières de rotation de dérivés du butane.



(A) (B)

Figure 4

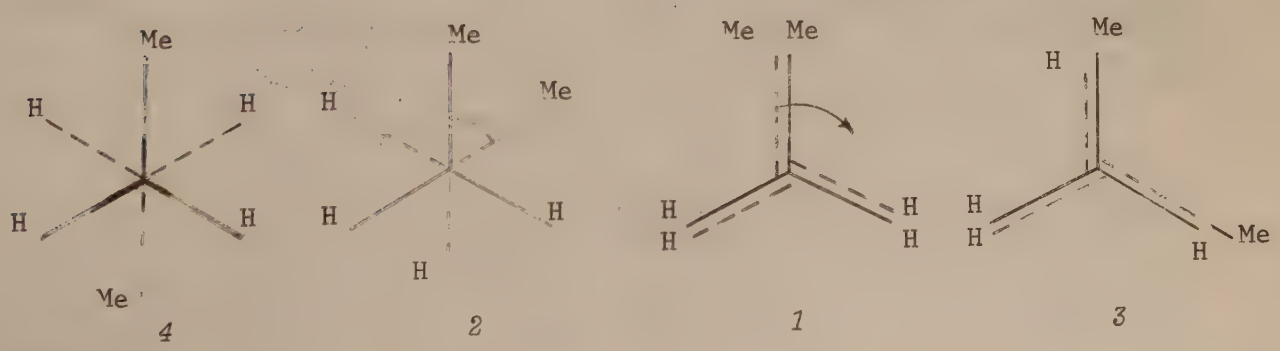


Figure 5

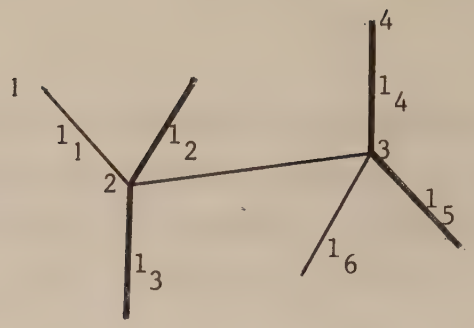
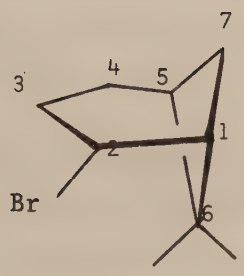
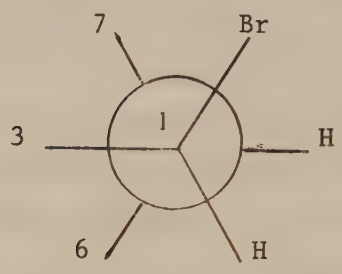


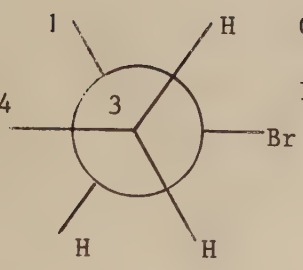
Figure 8





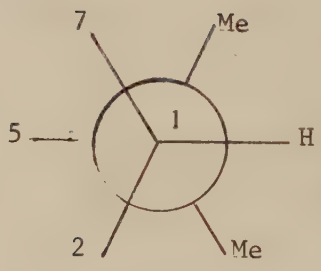
$CH_3-CHBr-CH(CH_3)-CH_3$

liaison 1 — 2



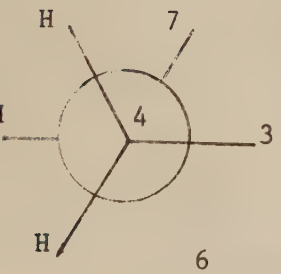
$CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$

liaison 2 — 3



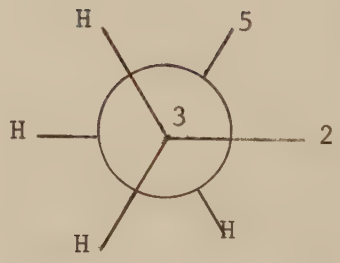
$CH_3-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$

liaison 1 — 6



$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

liaisons 4 — 5
5 — 7
1 — 7



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

liaison 3 — 4

Figure 9

Certains chercheurs (37 à 39-250-255-256) décomposent l'empêchement à la libre rotation en deux termes :

- une barrière de rotation due à l'interaction des électrons des liaisons 1_1, 1_2, 1_3 avec 1_4, 1_5, 1_6 (fig. 8).
- un terme de VAN DER WAALS entre atomes en 1...4.

HILL (272) estime que les interactions en 1...4 interviennent pour 744 cal/mole dans la barrière de l'éthane, soit pour près de 37 %.
Pour HAKALA et FIELDS (273), cette contribution serait de 1 630 cal/mole, soit plus de 50 %, MASON et KREEVOY (274) l'estiment à 50%, GORDON (266) à 775 cal/mole, soit 27 %, DE COEN et ses collaborateurs (112) à 13,4 %.
Ces derniers calculent des barrières de rotation en bon accord avec l'expérience, pour divers éthanes substitués, en prenant pour barrière d'énergie, 2,7 kcal et, en comptant à part les interactions de VAN DER WAALS.
SCOTT et SCHERAGA (37) évaluent à 31 % la contribution des interactions entre atomes non liés.
On pourrait alors utiliser pour V_i les 31 % de la barrière expérimentale, et compter à part les interactions entre atomes non liés en 1...4.

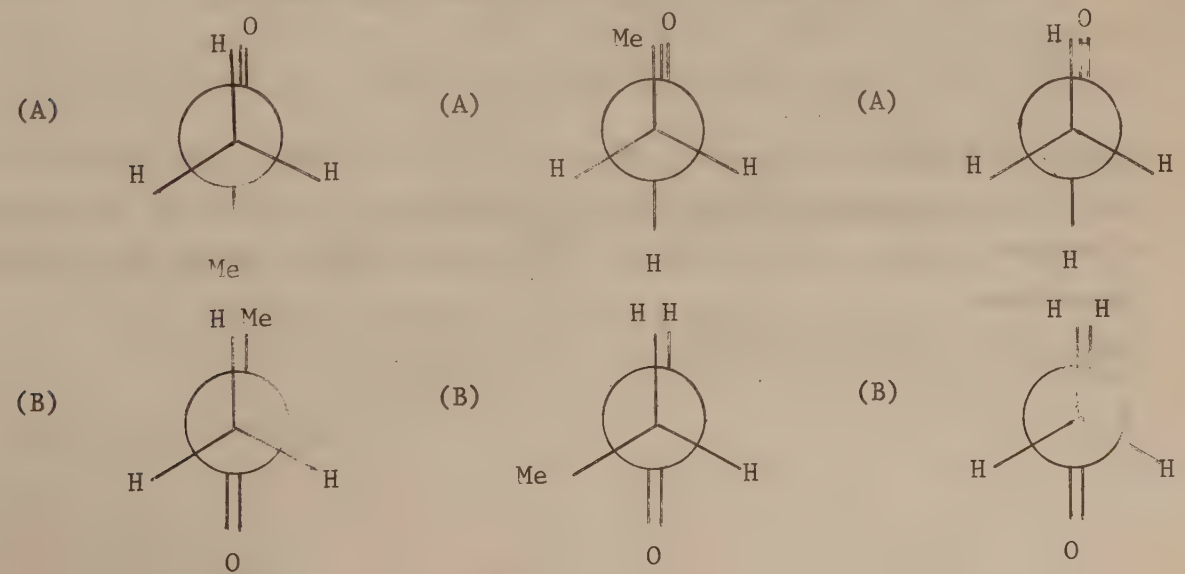
En admettant qu'on puisse généraliser ce pourcentage de contribution des interactions entre atomes non liés de la barrière de l'éthane à la barrière simplifiée du butane, estimée à 4 kcal (195), il vient 2,8 kcal pour V_i. De ceci, pourrait provenir le succès obtenu en utilisant la barrière de l'éthane et, en comptant à part l'énergie d'interaction entre atomes en 1...4 (8 à 51).

C'est la solution que nous avons adoptée.

2 - Cas des dièdres dont l'arête est une liaison C(sp^3)-C(carbonyle)

Nous avons considéré comme éléments de référence les conformations de l'acétone, du propionaldéhyde (130 p. 19-185-246-267-155-327-275 à 292), et de l'acétaldéhyde (202-246-280-291-293 à 295) (fig. 10).

Figure 10



	barrières de rotation (kcal/mole)	
acétone	0,759[†] (282)	0,778 (283)
propionaldéhyde	2,59 (279)	2,28 (275)
acétaldéhyde	1,168 (280)	1,103 (293)

[†] *SWALEN et COSTAIN (282) donnent* $\bar{\nu} = 274\ cm^{-1}$.
$W(kcal/mole) = h\bar{\nu}cN = 6,624.10^{-27}.274.2,999.10^{10}.6,0238.10^{23}.2,39.10^{-11}$
$W = 0,759\ kcal/mole$.

a - Première hypothèse

Les conformations (A) sont privilégiées. Comme sur l'acétone et le propionaldéhyde (A), les dièdres O = C - C - H et O = C - C - C sont nuls, nous avons posé :

$$V_{ij}\ (O = C - C - H) = 0$$

$$V_{ij}\ (O = C - C - C) = 0$$

ALLINGER (47) fait la même hypothèse.

On pouvait envisager de calculer V_{ij} pour les autres dièdres de la façon qui suit : dans les conformations (B), les seuls dièdres contraints sont $C - C_{sp^2} - C - H$ (acétone), $H - C_{sp^2} - C - H$ (acétaldéhyde) et $H - C_{sp^2} - C - C$ (propionaldéhyde), on pouvait attribuer les barrières de rotation respectives :

$$V_{ij}\ (C - C_{sp^2} - C - H) = 0,759 - \Delta W_a(1...4)$$

$$V_{ij}\ (H - C_{sp^2} - C - H) = 1,168 - \Delta W_a(1...4)$$

$$V_{ij}\ (H - C_{sp^2} - C - C) = 2,59 - \Delta W_a(1...4)$$

Enfin, on pouvait calculer $V_{ij}\ (C - C_{sp^2} - C - C)$ de la même manière, à partir de la butanone-2 (289-296). La barrière de rotation de la butanone-2 n'est pas connue, et les énergies d'interaction entre atomes non liés sont imprécises.

Nous avons procédé autrement.

b - Deuxième hypothèse

Considérant que H (lié à $C_{sp}3$) et C (lié à $C_{sp}3$) ont même rôle dans les dièdres O = C - C - H et O = C - C - C, dans les conformations (A) (acétone et propionaldéhyde), nous avons posé :

$$V_{ij}\ (C - C_{sp}2 - C - H) = V_{ij}\ (C - C_{sp}2 - C - C)$$

Nous avons choisi la barrière de rotation de l'acétone (282), et nous l'avons fait porter en parts égales sur les seuls dièdres C - $C_{sp}2$ - C - H et C - $C_{sp}2$ - C - C :

$$V_{ij}\ (C - C_{sp}2 - C - H) = \frac{0,759}{3} = 0,253 \text{ kcal.}$$

Ceci revient à estimer la contribution des interactions entre atomes non liés en 1...4 à 506 cal/mole dans l'acétone. En effet, en supposant que les angles de valence ne sont pas différents dans les deux conformations (A) et (B), les énergies de contrainte sont :

Conformation (A)	Conformation (B)
$W_a(1...4)$	$W'_a(1...4)$
W_b	W_b
0	$W_d = V_{ij}(C - C - C - H) = 0,253$ kcal
$\Sigma W_A = W_a(1...4) + W_b$	$\Sigma W_B = W'_a\ (1...4) + 0,253$ kcal

$$\Delta(\Sigma W) = 0,759 \text{ kcal} = 0,253 \text{ kcal} + \Delta W_a(1...4)$$

$$\Delta W_a(1...4) = 0,506 \text{ kcal.}$$

3 - Cas des dièdres dont l'arête est une liaison $C(sp^3)$-C(= C)

Par des raisonnements analogues, nous avons considéré les conformations du propène (130 p. 19-137-217-246-297 à 303-207) et fait porter la barrière de rotation, 1,98 kcal (300) ou 2,00 kcal (298), sur les seuls dièdres H - C - $C_{sp}2$ - H et C - C - $C_{sp}2$ - H, en parts égales.

$$V_{ij}\ (C - C - C_{sp}2 - H) = \frac{1,98}{3} = 0,66 \text{ kcal.}$$

4 - Cas des dièdres H - C - O - H et C - C - O - H

Pour les dièdres dont l'arête est une liaison $C_{sp}3$ - O (-H), nous avons suivi ALLINGER (47).

L'ensemble des paramètres de torsion est rassemblé dans le tableau 2.

TABLEAU 2 : Paramètres de torsion.

dièdres	V_{ij}
H - C - C - C	2,8/9
H - C - C - H	2,8/9
C - C - C - C	2,8/9
O = C - C - H	0
O = C - C - C	0
C - C(= O) - C - H	0,759/3
C - C(= O) - C - C	0,759/3
C - C(= C) - C - C	1,98/3
H - C(= C) - C - C	1,98/3
C = C - C - C	0
C = C - C - H	0
H - C - O - H	0,87
C - C - O - H	0,87

4°/ Energie d'interaction entre atomes non liés, W_a

Nous avons réuni un certain nombre de fonctions d'interaction. A l'aide de ces fonctions, nous avons effectué des calculs de conformations sur des molécules de géométrie connue expérimentalement, et nous avons calculé des variations d'enthalpie pour des équilibres conformationnels bien étudiés.

1 - Fonctions d'interaction

Les interactions entre atomes non liés en 1...3 sont comprises dans l'énergie de déformation de l'angle 1-2-3.

WILLIAMS, STANG et SCHLEYER (83) écrivent qu'une seule raison permet actuellement de faire un choix parmi les nombreux jeux de fonctions d'interaction donnés dans la littérature ou qu'on peut élaborer : c'est l'accord plus ou moins bon entre les résultats numériques et les connaissances expérimentales.

a - Fonctions de la littérature

Même en se limitant aux travaux récents, on peut recenser un grand nombre de jeux de fonctions (8-11-20-22-25-29-30-34-36-37-39-41-47-49-50-56-65-90-98-99-113-149-272-273-304 à 324).

b - Méthodes pour construire de nouvelles fonctions

Nous avons essayé de formuler sur des bases logiques des fonctions d'expression :

$$a\, e^{-br} - \frac{c}{r^6}$$

Il s'agit d'exprimer numériquement les constantes a, b et c.

α - calcul de c

Un certain nombre de fonctions attractives sont estimées connues avec une bonne précision : d'après LONDON (203-84-325-326-328), pour une paire d'atomes 1 et 2,

$$c = \frac{3}{2}\, \alpha_1\, \alpha_2\, \frac{I_1\, I_2}{I_1 + I_2}$$

α : polarisabilité atomique

I : potentiel d'ionisation

Pour les fonctions qui ne sont pas connues, on a suivi la méthode de HILL (272),

$$c = 2{,}25\, \varepsilon\, r^{\dagger 6}$$

$r^{\dagger}$: somme des rayons d'encombrement des atomes en interaction.

ε : facteur énergétique.

Des valeurs de ε sont connues (272-130 p.452)

Les valeurs les plus courantes des rayons d'encombrement de VAN DER WAALS sont données dans l'ouvrage de PAULING (89). Plus récemment, BONDI (88) a publié une liste de rayons d'encombrement des atomes liés. Pour le rayon du groupement méthyle, BRAUDE et SONDHEIMER (330) donnent 1,7 Å et JOLIET et BERTHON (92), 1,8 Å.

β - calcul de b

D'après HILL (272), entre deux atomes identiques,

$$b = \frac{1}{0{,}0736\ r^{\dagger}}$$

Pour des atomes différents, X et Y, on calcule ε_{XY} et b_{XY} par les moyennes géométriques :

$$\varepsilon_{XY} = (\varepsilon_{XX} \cdot \varepsilon_{YY})^{\frac{1}{2}}$$

$$b_{XY} = (b_{XX} \cdot b_{YY})^{\frac{1}{2}}$$

γ - calcul de a

On peut calculer a de diverses manières indépendantes que nous exposons successivement.

1°) On peut calculer la valeur de a qui rend l'énergie minimale pour une distance interatomique égale à la somme des rayons de VAN DER WAALS.

La dérivée première doit être nulle :

$$-ab\ e^{-br^{\dagger}} + \frac{6c}{r^{\dagger 7}} = 0$$

et la dérivée seconde positive :

$$ab^2\ e^{-br^{\dagger}} - \frac{42c}{r^{\dagger 8}} > 0$$

On déduit :

$$a = \frac{6c}{br^{\dagger 7}}\ e^{br^{\dagger}}$$

qu'on porte dans l'expression de la dérivée seconde :

$$6c\ (b - \frac{7}{r^{\dagger}})\ r^{\dagger 7}$$

celle-ci n'est positive qu'à la condition :

$$b > 7r^{\dagger}$$

2°) On peut également espérer construire un jeu de fonctions cohérent comme suit :
on estime que les interactions non liées en 1...3 sont comprises dans l'énergie de déformation angulaire parce qu'on a choisi, pour l'angle 1 - 2 - 3, une valeur de référence, θ_o, différente de 109° 28' (1,910554 radian). On peut donc écrire :

$$W = \frac{1}{2} k_b\ (\theta_o - 1{,}910554)^2 = ae^{-br^{\circ}} - \frac{c}{r^{\circ 6}}$$

r° étant la distance 1...3 dans une molécule dont l'angle 1 - 2 - 3 mesure exactement θ_o. Par exemple, si on choisit pour θ_o, 112,4°, c'est-à-dire la valeur de l'angle Me — C — Me du propane,

$$112{,}4° = 1{,}96175 \text{ radian}$$

$r^{\circ} = 2\ (1{,}525 + 1{,}091 \cos 68{,}8°) \sin 56{,}2°$ (fig. 13) (138-139)

$$b = 3{,}762 \quad (272)$$

$$c = 1628{,}2 \quad (272)$$

$$k_b = 129{,}6 \text{ kcal.radian}^{-2} \quad (331)$$

En portant ces valeurs dans l'expression :

$$a_{Me...Me} = (-\frac{1}{2} k_b\ (\theta_o - 1{,}910554)^2 + \frac{c}{r^{\circ 6}})\ e^{br^{\circ}}$$

On calcule :

$$W = \frac{1}{2} k_b \, (\theta_o - 1{,}910554)^2 \# 0{,}1615$$

$$\frac{c}{r^{\circ 6}} \# 1{,}53$$

$$a \# 1\,740$$

Il n'y a pas de solution positive pour a qu'à la condition :

$$\frac{c}{r^{\circ 6}} > W$$

La dérivée première pour la distance r° est :

$$- b \left(\frac{c}{r^{\circ 6}} - W\right) + \frac{6c}{r^{\circ 7}}$$

La fonction a $e^{-br} - \frac{c}{r^6}$ est donc minima pour une distance interatomique r_{min} supérieure ou inférieure à r° selon que :

$$\frac{6c}{r^{\circ 7}} < b \left(\frac{c}{r^{\circ 6}} - W\right)$$

ou

$$\frac{6c}{r^{\circ 7}} > b \left(\frac{c}{r^{\circ 6}} - W\right)$$

Dans le cas du propane $r^\circ < r_{min}$ et r_{min} est voisin de 3,90 Å. Ceci conduit donc à un rayon de VAN DER WAALS égal à 1,85 Å pour un groupe méthyle, en bon accord avec la valeur donnée (1,81 Å) par BONDI (88).

3°) On peut prendre le propane comme molécule de référence et écrire que dans cette molécule W_b et W_a sont nuls. On en déduit, d'une part, θ_o (112,4°), et d'autre part,

$$a_{Me...Me} = \frac{c}{r^{\circ 6}} e^{br^\circ}$$

r° : distance Me...Me dans le propane.

4°) Nous avons construit un jeu de fonctions répulsives Br...C, Br...Me, Br...H, CO...H, CO...Me, CO...C, H...Me, C...Me, O...H, O...C, O...Me (tableau 8) qui s'est révélé satisfaisant, en calculant a, tel que, pour tous les couples d'atomes, l'énergie d'enteraction, W_a, ait même valeur, soit 0,1 kcal, lorsque la distance interatomique est égale à la somme de leurs rayons de VAN DER WAALS

$$ae^{-br^\dagger} = 0,1$$

$$a = 0,1\ e^{br^\dagger}$$

$$W_a = 0,1\ e^{b(r^\dagger - r)}$$

$r^\dagger$: somme des rayons de VAN DER WAALS.

De telles fonctions tiennent compte des différences de polarisabilité des atomes puisqu'elles sont plus ou moins abruptes (facteur b) et puisque nous utilisons des rayons d'encombrement différents pour le même atome suivant le type de l'interaction dans laquelle il est engagé (tableau 8).

Suivant une idée analogue, certains auteurs (256) écrivent :

$$W_a = ae^{-br^\dagger} - \frac{c}{r^{\dagger 6}} = 0$$

Nous nous sommes ensuite proposé d'effectuer des calculs de géométries et d'énergies expérimentalement connues que nous considérons comme des tests de validité des fonctions et paramètres utilisés.

2 - Tests de validité

a - Choix de fonctions C...C, C...H et H...H

α - Nous avons effectué avec divers jeux de fonctions C...C, C...H, H...H, une série de calculs d'énergie pour la conformation chaise du cyclohexane, fixée dans la géométrie connue par diffraction électronique (135-146-149-182).

Nos références n'ont pas toutes trait à des dérivés cyclohexaniques, il n'y avait donc pas de raison que l'énergie de contrainte calculée soit nulle ; cependant, nous pouvions éliminer toutes les fonctions qui conduisaient à des

valeurs excessives de l'énergie, par exemple, les fonctions de SCOTT et SCHERAGA (37 à 39) avec lesquelles nous calculons 43,36 kcal, celles de DE SANTIS (41) qui conduisent à 8530 kcal, etc...

Nous avons retenu les fonctions proposées par HENDRICKSON (8 et 11), GLEICHER et VON SCHLEYER (25), ABE et JERNIGAN (36), GENESTE et LAMATY (20 à 22), qui conduisent respectivement aux énergies, - 5,12 kcal, 4,75 kcal, - 4,05 kcal, 3,72 kcal, et 0,62 kcal, lorsqu'on les associe aux valeurs de référence des tableaux 1 et 2, à l'exception de θ_o(C-C-H) égal à 109,5° et θ_o(C-C-C) égal à 111,5°.

β - Nous avons recherché l'énergie minimale pour la conformation chaise du cyclohexane.

Au cours de la recherche du minimum, la géométrie change. Nous avons discuté dans un précédent travail (332) des résultats qui conduisaient à retenir les fonctions de GENESTE et LAMATY (20 à 22) parce que l'énergie minimale est alors la plus voisine de zéro et, parce que la géométrie est très voisine des résultats obtenus par diffraction électronique (135) :

$$\Sigma W = - 1,45 \text{ kcal}$$

$$\theta(C-C-C) = 111°46'20''$$

Les fonctions du type $ae^{-br} - \frac{c}{r^6}$ tendent vers $- \infty$ quand r tend vers zéro, après être passées par un maximum pour $r = r_M$ (fig. 11). La branche croissante des courbes de VAN DER WAALS pour les valeurs de $r < r_M$ est dépourvue de sens physique.
Pour tourner cette difficulté, GENESTE et LAMATY (20 à 22) proposent d'exprimer les interactions H...H au moyen de deux fonctions :

$$W_{H...H} = 10\,000\, e^{-4,6r} - \frac{49,2}{r^6} \qquad r \geqslant 2,4 \text{ Å}$$

$$W_{H...H} = - 10,162\, r + 24,29 \qquad r < 2,4 \text{ Å}$$

Avec cette correction, on calcule pour la conformation chaise une énergie minimale de -4,70 kcal.

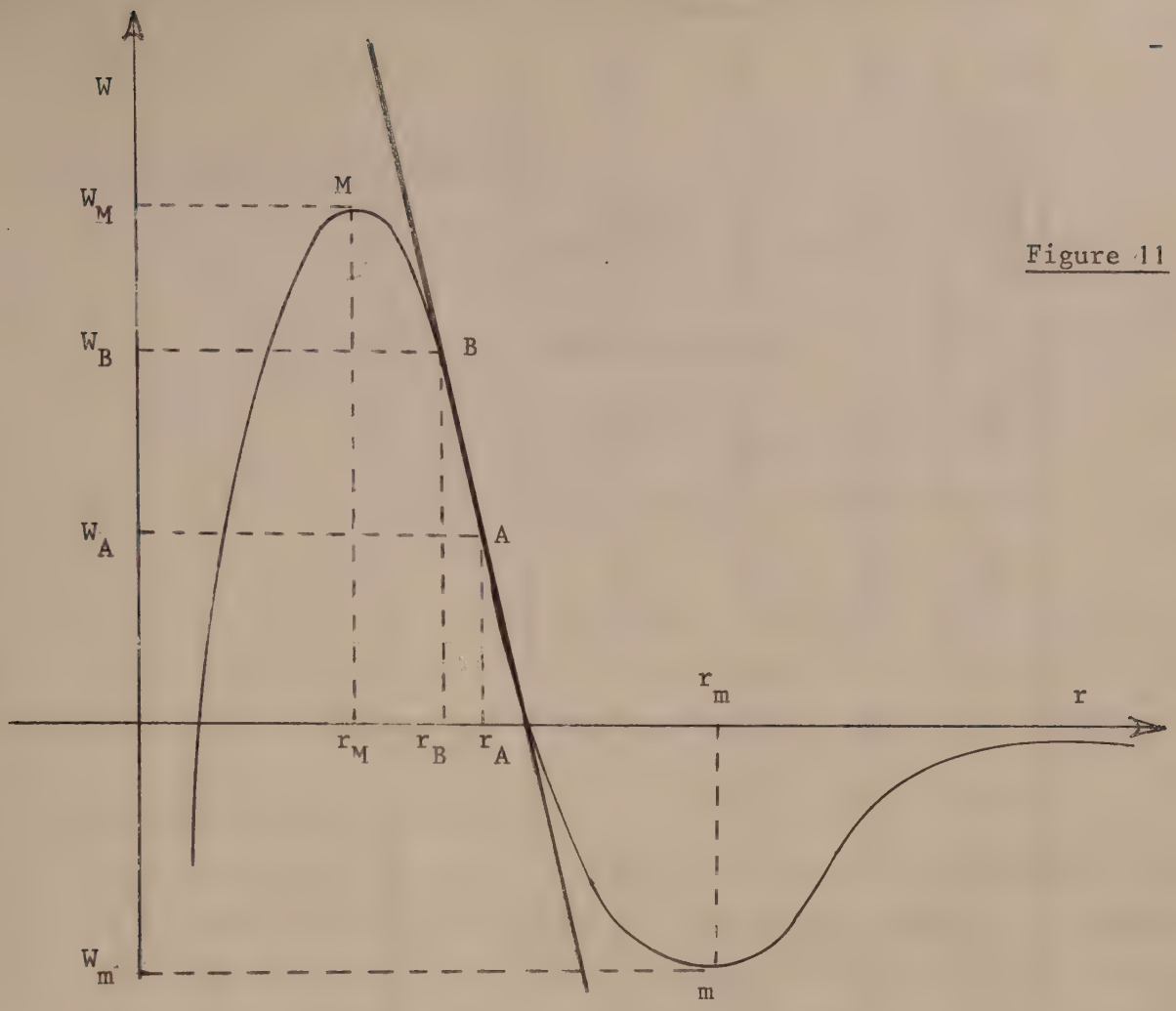


Figure 11

SYKORA (50) propose de prolonger les courbes $W = ae^{-br} - \frac{c}{r^6}$ par des courbes de formule $W = \frac{d}{r^n}$ pour les faibles valeurs de r.

Avec les fonctions de HENDRICKSON (11), on calcule $\Sigma W = 1{,}60$ kcal.

Nous avons cherché pour les valeurs de $r < r_M$, la formule analytique des droites prolongeant les courbes $W_{C...C}$, $W_{C...H}$, $W_{H...H}$ (11) vers les hautes énergies.

La plus forte pente de la branche Mm se situe entre les points A (W_A, r_A) et B (W_B, r_B). Nous avons choisi de prolonger la courbe $W = f(r)$ pour $r < r_A$ par la droite AB. Les résultats sont dans le tableau 3.

fonctions	$< r_m <$	$< r_M <$	W_m	W_M	r_A	r_B	W_A	W_B	équation de la droite AB
$W_{H...H}$	3,16 - 3,15	1,10 - 1,05	- 0,023	16,07	1,20	1,25	12,65	14,11	- 29,19 r + 49,14
$W_{C...H}$	3,33 - 3,32	1,20 - 1,15	- 0,043	26,36	1,30	1,40	17,76	22,38	- 46,20 r + 82,44
$W_{C...C}$	3,51 - 3,50	1,30 - 1,25	- 0,081	43,01	1,40	1,50	29,08	36,17	- 70,95 r + 135,50

TABLEAU 3: Fonctions d'interaction C...C, C...H, H...H, aux courtes distances.

Avec ce jeu de six fonctions :

$$W_{C...C} = 7\,000\, e^{-3,2r} - 325/r^6 \qquad r \geq 1,4 \text{ Å}$$

$$W_{C...C} = -70,95\, r + 135,50 \qquad r < 1,4 \text{ Å}$$

$$W_{C...H} = 4\,012\, e^{-3,4r} - 125/r^6 \qquad r \geq 1,3 \text{ Å}$$

$$W_{C...H} = -\,46,20\, r + 82,44 \qquad r < 1,3 \text{ Å}$$

$$W_{H...H} = 2\,300\, e^{-3,6r} - 49,2/r^6 \qquad r \geq 1,2 \text{ Å}$$

$$W_{H...H} = -\,29,19\, r + 49,14 \qquad r < 1,2 \text{ Å}$$

on calcule $\Sigma W = 1,52$ kcal.

Pour éliminer la portion de courbe correspondant aux valeurs de r inférieures à r_M (fig. 11), on peut limiter la recherche du minimum à un domaine de variation des variables tel qu'aucune distance interatomique ne soit inférieure à r_M. C'est le procédé que nous avons employé avec les fonctions de formule $a\, e^{-br} - c/r^6$ pour lesquelles nous n'utilisions pas de corrections pour les valeurs de r inférieures à r_M. Naturellement, certaines solutions peuvent alors être éliminées si elles se trouvent hors du domaine arbitrairement limité.

γ - Nous avons calculé la différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane.

Par le calcul, différents chercheurs estiment cette différence à 6,93 kcal (8), 6,43 kcal (44), 6,59 kcal (48), 6,75 kcal (333), 6,9 kcal (91), 6,83 kcal (24), 6,02 kcal (14), 4,43 kcal (30).

Cette dernière valeur est certainement trop faible puisque la différence d'enthalpie entre les conformations chaise et "twist" est expérimentalement évaluée à 5,5 kcal/mole (309-334 à 344) (fig. 12).

Les résultats que nous avons obtenus avec divers jeux de fonctions sont rassemblés dans le tableau 4.

Nous avons retenu les fonctions du tableau 8.

TABLEAU 4 : Différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane.

fonctions	$W_{C...C}$	$W_{C...H}$	$W_{H...H}$
A	$16\,600\ e^{-3,63r} - 325/r^6$	$30\,000\ e^{-4,17r} - 140/r^6$	$10\,000\ e^{-4,6r} - 49,2/r^6$
B	$16\,600\ e^{-3,63r} - 325/r^6$	$30\,000\ e^{-4,17r} - 140/r^6$	$10\,000\ e^{-4,6r} - 49,2/r^6$ $r \geqslant 2,4$ Å $-10,162\ r + 24,29$ $r < 2,4$ Å
C	$16\,600\ e^{-3,63r} - 325/r^6$	$12\,900\ e^{-4,12r} - 125/r^6$	$10\,000\ e^{-4,6r} - 49,2/r^6$
D	$7\,000\ e^{-3,2r} - 325/r^6$	$4\,012\ e^{-3,4r} - 125/r^6$	$2\,300\ e^{-3,6r} - 49,2/r^6$

fonctions	A	B	C	D	fonctions du tableau 8
réf. bibl.	(20)	(20)	(8)	(11)	
W chaise	- 1,45	- 4,71	- 5,78	1,60	1,52
W bateau		7,38	6,70	8,27	8,25
ΔW		11,09	12,48	6,67	6,73
θ_{C-C-C} chaise	111° 46' 20"	111,64°	111,47°	111,70°	111,56°

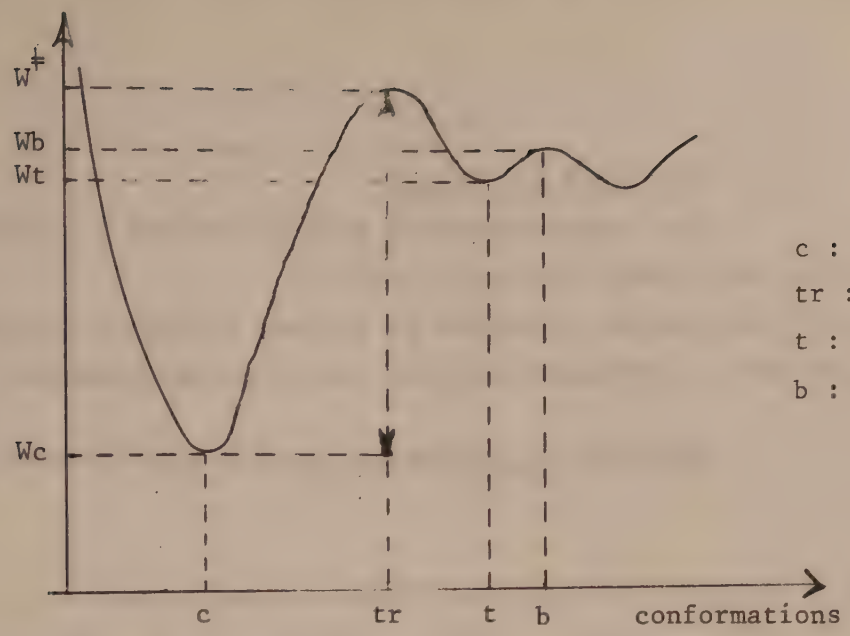


Figure 12 Energie potentielle du cyclohexane

$W^{\neq}$ - Wc ≃ 9 à 11,5 kcal (345)

Wt - Wc ≃ 5,5 kcal

Wb - Wt ≃ 1,6 kcal

b - Choix de fonctions Me...H et Me...C

Nous avons sélectionné des fonctions qui permettent de retrouver la différence d'enthalpie connue entre les conformères du méthyl-cyclohexane.

Nous avons considéré les substituants méthyle sur un cycle comme un site unique (6-89-272), localisé au centre O du cercle décrit par les trois hydrogènes au cours de la rotation autour de la liaison C — C (346) (fig. 13). Il convient de noter cependant que des travaux (137 à 140-283) ont montré que le groupement méthyle n'a pas une symétrie conique (les segments C — C et C — O ne sont pas colinéaires au cours de la rotation des hydrogènes).

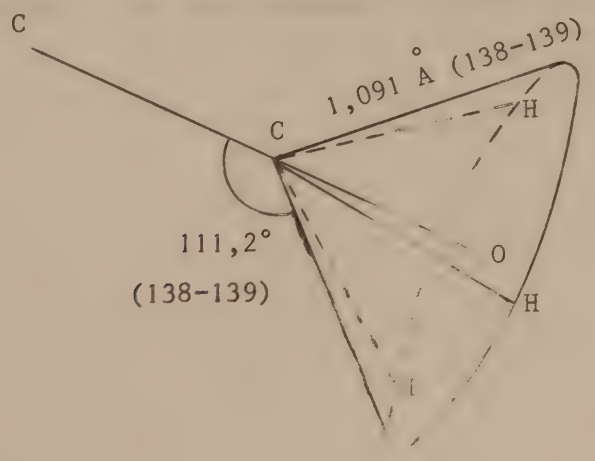


Figure 13

α - Résultats des calculs

Nous avons rassemblé dans le tableau 5 quelques résultats obtenus avec divers jeux de fonctions.
Les différences d'énergie de contrainte du tableau 5 peuvent être rapprochées des résultats de calculs précédents et des résultats expérimentaux.

β - Résultats de recherches antérieures (calculs et expériences)

références	(44)	(348)	(347)	(347)	(9)	(9)	(9)
$\Delta\Sigma W$	1,81	1,80	1,73	1,71	1,53	1,04	1,01

$\Delta\Sigma W$: *différence des énergies de contrainte des deux conformères* $(\Sigma W_{(Me_{eq})} - \Sigma W_{(Me_{ax})})$

Résultats de calculs antérieurs

ELIEL et BRETT (349) évaluent l'énergie conformationnelle du groupement méthyle sur les méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexanols, respectivement à 1,75 et 1,56 kcal et ils donnent un tableau des valeurs antérieurement proposées. Nous le complétons ici (tableau 6).
Les nombres ayant les plus fortes valeurs absolues, 1,90 à 2,1, résultent de mesures en phase gazeuse (350-351-352-363-371). Ce sont les valeurs qui peuvent le mieux être comparées aux résultats de calculs puisque, dans ces derniers, on néglige les interactions intermoléculaires.
Nous avons relevé les valeurs proposées pour $\Delta S°$ (tableau 7).

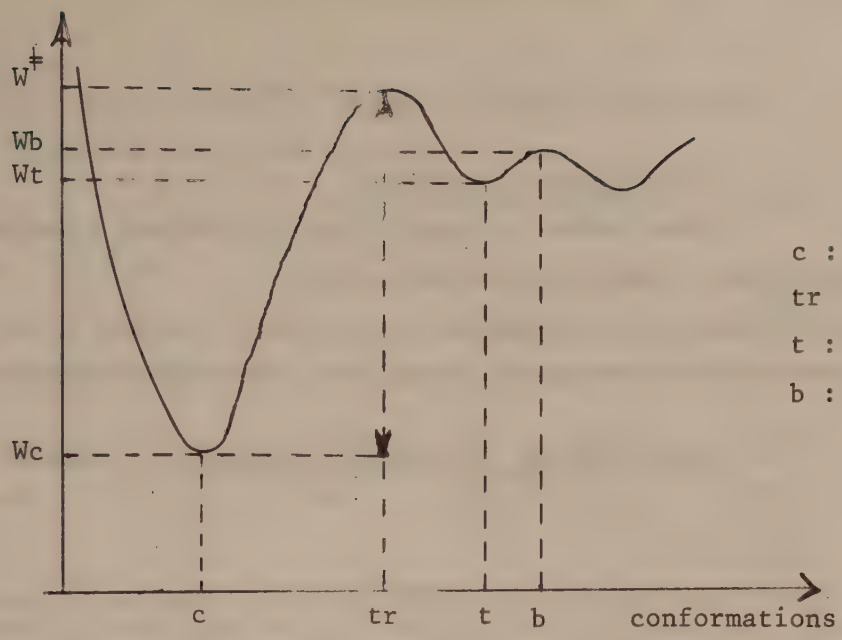


Figure 12 Energie potentielle du cyclohexane

$W^{\neq} - Wc \simeq 9$ à 11,5 kcal (345)

$Wt - Wc \simeq 5{,}5$ kcal

$Wb - Wt \simeq 1{,}6$ kcal

b - Choix de fonctions Me...H et Me...C

Nous avons sélectionné des fonctions qui permettent de retrouver la différence d'enthalpie connue entre les conformères du méthyl-cyclohexane.

Nous avons considéré les substituants méthyle sur un cycle comme un site unique (6-89-272), localisé au centre O du cercle décrit par les trois hydrogènes au cours de la rotation autour de la liaison C — C (346) (fig. 13). Il convient de noter cependant que des travaux (137 à 140-283) ont montré que le groupement méthyle n'a pas une symétrie conique (les segments C — C et C — O ne sont pas colinéaires au cours de la rotation des hydrogènes).

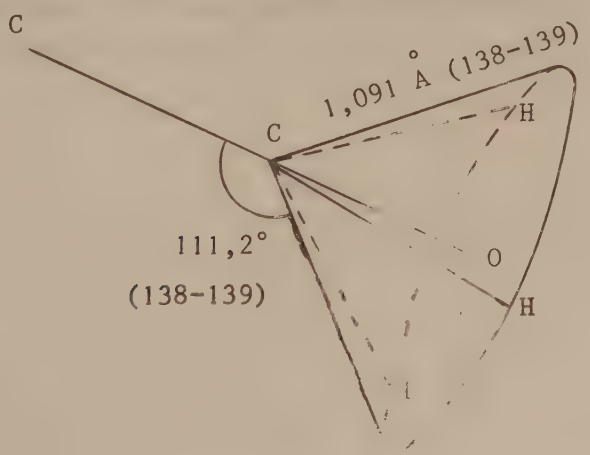


Figure 13

α - Résultats des calculs

Nous avons rassemblé dans le tableau 5 quelques résultats obtenus avec divers jeux de fonctions.
Les différences d'énergie de contrainte du tableau 5 peuvent être rapprochées des résultats de calculs précédents et des résultats expérimentaux.

β - Résultats de recherches antérieures (calculs et expériences)

références	(44)	(348)	(347)	(347)	(9)	(9)	(9)
$\Delta\Sigma W$	1,81	1,80	1,73	1,71	1,53	1,04	1,01

$\Delta\Sigma W$: *différence des énergies de contrainte des deux conformères*

$$\left(\Sigma W_{(Me_{eq})} - \Sigma W_{(Me_{ax})}\right)$$

Résultats de calculs antérieurs

ELIEL et BRETT (349) évaluent l'énergie conformationnelle du groupement méthyle sur les méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexanols, respectivement à 1,75 et 1,56 kcal et ils donnent un tableau des valeurs antérieurement proposées. Nous le complétons ici (tableau 6).
Les nombres ayant les plus fortes valeurs absolues, 1,90 à 2,1, résultent de mesures en phase gazeuse (350-351-352-363-371). Ce sont les valeurs qui peuvent le mieux être comparées aux résultats de calculs puisque, dans ces derniers, on néglige les interactions intermoléculaires.
Nous avons relevé les valeurs proposées pour $\Delta S°$ (tableau 7).

TABLEAU 6 : Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane. ($\Delta G°$ et $\Delta H°$)

$-\Delta H°$	1,54	1,58	1,71	1,72	1,87g	1,90	1,96g
références	(350)	(347)	(351)	(350)	(350) (353)	(353)	(350) (352)
$-\Delta G°$	1,25	1,18	1,5	1,54	1,60	1,62	1,67
références	(353)	(354)	(355)	(356) (357)	(358) (344) (359)	(350)	(360)
$-\Delta G°$	1,68	1,69	1,70	1,71	1,72	1,74	1,78
références	(358)	(356)	(361) (362)	(347)	(363)	(358) (364)	(365)
$-\Delta G°$	1,83	1,86	1,87	1,90g	1,91g	1,9 à 2,1g	2,0
références	(366)	(360)	(367)	(368) (351)	(363) (368)	(369)	(370)
$-\Delta G°$	2,0 à 2,1g	2,1g	1,96g	1,97	1,75	1,56	
références	(371)	(372)	(363)	(374)	(349) (373)	(349)	

$\Delta G°$ et $\Delta H°$ se rapportent à l'équilibre Me_{ax} - cyclohexane $\leftrightharpoons$ Me_{eq} - cyclohexane.

g : mesure effectuée en phase gazeuse.

TABLEAU 7 : Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane.(ΔS°)

ΔS°	- 1,10g	- 1,58g	- 2,22	- 0,42	0g	0,4g
références	(351)	(351)	(353)	(365)	(375)	(368)
ΔS°	0,51g	> 0	0,7	0,40	0,87	1,24g
références	(368)	(373)	(360)	(347)	(352)	(352)
ΔS°	- 0,22	- 0,72g	0,87	- 0,22g		1,38 (calcul)
références	(352)	(352)	(376)	(376)		(224)

ΔS° *se rapporte à l'équilibre* Me_{ax} *- cyclohexane* $\rightleftarrows$ Me_{eq} *- cyclohexane (25° C).*

g : *mesure effectuée en phase gazeuse.*

CELOTTI, REISSE et CHIURDOGLU (347) mettent en doute la validité des hypothèses de PEDINOFF (353) et UEBEL et MARTIN (365) (tableau 7). Il semble établi que ΔS° est positif.

Avec ΔS° = 0,40 u e (347), et ΔG° = - 1,97 kcal (moyenne des valeurs de ΔG° mesurées en phase gazeuse du tableau 6), on calcule à 25° C :

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\,\Delta S^\circ = - 1{,}85 \text{ kcal.}$$

γ - Discussion

Il est vraisemblable, contrairement à nos hypothèses que les longueurs de liaison ne sont pas identiques dans les deux conformères (377). Nous ignorons aussi la différence des énergies vibrationnelles à 0° K, ΔEv.

Devant la diversité des données expérimentales, et l'ignorance où l'on est des valeurs exactes de ΔS° et ΔEv, nous avons retenu les fonctions et valeurs en *italique* du tableau 5.

Nous pensons qu'il faut attribuer la destabilisation du conformère axial par rapport au conformère équatorial, non aux interactions répulsives 1...3, syn-axiales, H...Me, mais plutôt aux interactions répulsives Me...C (fig. 14)

TABLEAU 5 : fonctions

Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane.

A	C...C	$7\,000\ e^{-3,2r} - 325/r^6$	$r \geqslant 1,4$ Å
		$- 70,95\ r + 135,50$	$r < 1,4$ Å
	C...H	$4\,012\ e^{-3,4r} - 125/r^6$	$r \geqslant 1,3$ Å
		$- 46,20\ r + 82,44$	$r < 1,3$ Å
	H...H	$2\,300\ e^{-3,6r} - 49,2/r^6$	$r \geqslant 1,2$ Å
		$- 29,19\ r + 49,14$	$r < 1,2$ Å
	C...Me	$0,1\ e^{3,76(3,85 - r)}$	
	H...Me	$0,1\ e^{4,13(3,50 - r)}$	
B		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :	
	C...Me	$0,11\ e^{3,76(3,85 - r)}$	
C	C...C	$16\,600\ e^{-3,63r} - 325/r^6$	
	C...H	$30\,000\ e^{-4,17r} - 140/r^6$	
	H...H	$10\,000\ e^{-4,6r} - 49,2/r^6$	
	C...Me	$0,1\ e^{3,76(3,25 - r)}$	
	H...Me	$0,1\ e^{4,13(3,50 - r)}$	
D		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :	
	C...Me	$0,11\ e^{3,76(3,85 - r)}$	
E		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :	
	C...Me	$0,1\ e^{3,76(3,85 - r)}$	
	H...H	$10\,000 - 4\,166\ r$	$r < 2,4$ Å
	H...Me	$10\,000 - 4\,166\ (r - 0,8)$	$r < 3,2$ Å

.../...

TABLEAU 5 (suite) : fonctions

Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane.

F		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :
	C...Me	$-2{,}25\ \varepsilon\ (3{,}25/r)^6 + 8{,}28.10^5\ \varepsilon\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}25)}$
		$\varepsilon = (0{,}65.0{,}326)^{1/2}$
	H...Me	$0{,}1\ e^{4{,}13\ (3{,}50\ -\ r)}$
G		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :
	H...Me	$0{,}5\ e^{4{,}13(3{,}50\ -\ r)}$
H		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :
	C...Me	$-2{,}25.0{,}187\ (3{,}25/r)^6 + 8{,}28.10^5.0{,}187\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}25)}$
	H...Me	$-2{,}25.0{,}117\ (3{,}5/r)^6 + 8{,}28.10^5.0{,}117\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}5)}$
I		Mêmes fonctions que ci-dessus à l'exception de :
	C...Me	$-2{,}25.0{,}187\ (3{,}85/r)^6 + 8{,}28.10^5.0{,}187\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}85)}$
J	C...C	$7\ 000\ e^{-3{,}2r} - 325/r^6$
	C...H	$4\ 012\ e^{-3{,}4r} - 125/r^6$
	H...H	$2\ 300\ e^{-3{,}6r} - 49{,}2/r^6$
	C...Me	$-2{,}25.0{,}187\ (3{,}85/r)^6 + 8{,}28.10^5.0{,}187\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}85)}$
	H...Me	$-2{,}25.0{,}117\ (3{,}5/r)^6 + 8{,}28.10^5.0{,}117\ e^{-r/(0{,}0736.3{,}5)}$

.../...

TABLEAU 5 (suite) : résultats

Equilibre conformationnel du méthyl-cyclohexane.

Me_{ax} - cyclohexane		Me_{eq} - cyclohexane		nombre†† de variables	$\Sigma W_{ax} - \Sigma W_{eq}$	fonctions
ΣW_{ax}	fig. B†	ΣW_{eq}	fig. B†			
6,476	22	*4,651*	20	30	*1,825*	A
6,639	23	*4,703*	21	30	*1,936*	B
6,302	24	*4,532*	18	12	*1,770*	B
2,181	27	2,291	13	12	0,110	C
3,850	26	2,330	17	12	1,520	D
2,924	25	2,327	19	12	0,523	E
< 0,969		1,822	14	12	< - 0,853	F
- 0,544		0,705		12	- 1,249	G
		- 0,297	15	12		H
		0,152	16	12		I
		11,211	12	12		J

† : *le numéro de figure renvoie à l'annexe* B

†† : *le nombre des variables dépend des hypothèses concernant la symétrie (cft : p. 63)*

En effet, en utilisant les fonctions F, on trouve que le conformère axial est plus stable que le conformère équatorial (tableau 5). Ceci est en contradiction avec l'expérience. Même en durcissant exagérément la fonction H...Me (fonctions G), on ne parvient pas à rectifier ce résultat.
L'ouverture de l'angle Me - C - C, dans le conformère à méthyle axial peut créer un accroissement sensible des distances interatomiques syn-axiales en 1..3, H...Me, qui suffit à placer le groupement méthyle à égale distance des atomes d'hydrogène dans les deux conformères (356) (fig. 14)

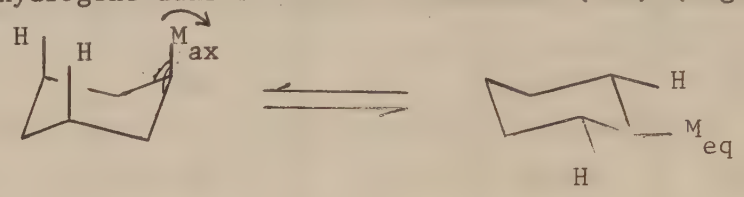


Figure 14

L'hypothèse que la destabilisation du conformère axial ne provenait pas des interactions 1...3, H...Me, avait déjà été formulée par CELOTTI et REISSE (378). Les interactions C...Me sont donc "dures".
SCHLEYER, WILLIAMS et BLANCHARD (3), dans le même ordre d'idées, estiment que les interactions C...C sont "dures", et que le minimum de la fonction $W_{C...C}$ doit être inférieur ou égal à 3,60 Å pour rendre compte des énergies de contrainte du cyclohexane et du norbornane.
ALLINGER (91), au contraire, pense que l'énergie d'interaction C...C, dans ces deux hydrocarbures, est attractive, et il utilise une fonction $W_{C...C}$ minimale pour r_m (fig. 11, p. 41) égal à 3,00 Å.

c - Choix d'une fonction d'interaction Me...Me

Cette fonction doit permettre de retrouver la différence d'enthalpie expérimentale entre les isomères du diméthyl-1,3 cyclohexane.
Nous avons retenu une fonction purement répulsive ae^{-br}.
OVEREND et SCHERER (379) calculent une constante de force égale à :

$$196{,}5\ r^{-6{,}82}\ \text{mdyn/Å}$$

en fonction de la distance Me...Me dans des molécules qui contiennent deux méthyles en position 1...3.
On peut en déduire une énergie d'interaction W(Me...Me) (kcal/mole) :

$$k = \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}$$

$$W = \frac{6{,}0238.10^{23}}{4{,}18.10^{10}.10^{3}.10^{8}} \quad \frac{196{,}5}{5{,}82.4{,}82} \; r^{-4{,}82}$$

$$W = 1\,016{,}7 \; r^{-4{,}82}$$

W est exprimé en kcal/mole, et r en $\mathring{A}$.

Nous avons calculé les énergie des conformations chaise des isomères du diméthyl-1,3 cyclohexane. Les résultats sont dans le tableau 9.

fonctions	ΣW *cis*	ΣW *trans*	$\Delta\Sigma W$ (kcal)	$\Delta H°$ (exp.) (kcal)	$\Delta S°$ (ue)	références
A	8,47	10,37	1,90	1,90	1,40	(351)
B	8,15	10,12	1,97	1,94	1,10	(351)
				1,97	1,58	(351)
				1,65		(360)
				1,75		(369)
				1,96		(352)
				1,96	1,24	(224)
				1,81	1,16	(373)

TABLEAU 9 : Energies du diméthyl-1,3 cyclohexane.

ΣW cis : énergie de contrainte de l'isomère cis.
ΣW trans : énergie de contrainte de l'isomère trans.
$\Delta H°$ et $\Delta S°$ se rapportent à l'équilibre isomère cis $\rightleftarrows$ isomère trans.
A : *fonctions du tableau 8.*
B : *fonctions du tableau 8 à l'exception de* $W_{C...Me} = 0{,}11 \; e^{3{,}76(3{,}85 - r)}$

Les valeurs que nous calculons sont en bon accord avec la plupart des résultats expérimentaux. Nous avons retenu les fonctions du tableau 8 (fonctions A - tableau 9).

d - Choix de fonctions Br...C, Br...H, Br...Br, C...C=O, H...C=O

Nous avons voulu rendre compte de la stabilisation du conformère axial de la bromo-2 cyclohexanone par rapport au conformère équatorial, et de la stabilisation du conformère diéquatorial de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone par rapport au conformère diaxial.
Nous avons considéré le carbonyle comme un centre unique localisé sur l'oxygène (346).
Nous avons échoué avec des fonctions de type HILL (272), ainsi qu'avec des fonctions de type LENNARD-JONES et de type BUCKINGHAM.
Nous avons retenu des fonctions purement répulsives (tableau 8) ; DOSTROVSKY, HUGHES et INGOLD (380) avaient aussi utilisé, pour l'étude de l'état de transition dans la réaction de substitution du bromure d'éthyle par un ion éthoxy, une fonction répulsive C...Br, égale à - 3,5 kcal pour une inter-distance de 3,5 Å.
Nous calculons l'énergie minimale,

$$\Sigma W = W_a + W_b + W_d + W_{dp},$$

avec les fonctions du tableau 8, il y correspond une géométrie. Puis, la molécule est figée dans cette géométrie, et nous calculons une énergie attractive Br...H à l'aide de la fonction de HILL (272) :

$$W_L = - 2,25.0,136(3,28/r)^6$$

W_L est exprimé en kcal/mole, et r en Å.
Cette énergie vient s'ajouter à ΣW pour le calcul de l'énergie totale :

$$E = \Sigma W + W_L$$

Nous rapportons dans le tableau 10 les résultats obtenus pour la bromo-2 cyclohexanone et la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone.

TABLEAU 10 : Energies de la bromo-2 cyclohexanone et de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone.

	bromo-2 cyclohexanone			*cis* dibromo-2,6 cyclohexanone	
	Br_{ax}	Br_{eq}		Br_{diax}	Br_{dieq}
ΣW	5,776	6,023	ΣW	10,681† 12,338	8,902† 9,050
$- W_L$	1,875	1,240	$- W_L$	2,717† 2,822	2,436† 2,357
E	3,901	4,783	E'	7,964† 9,516	6,466† 6,693
ΔE	- 0,882		$\Delta E'$	1,498†	2,823
$\frac{[eq]}{[ax]}$	0,225		$\frac{[diax]}{[dieq]}$	0,079†	0,008
%††	81,6 %		%†††	92,6 %†	99,2 %

† : *résultats obtenus à l'aide d'un programme de calcul qui impose une symétrie C_s à la molécule.*

†† : *pourcentage de conformère axial.*

††† : *pourcentage de conformère diéquatorial.*

$\Delta E = E_{ax} - E_{eq}$ *et* $\Delta E' = E'_{diax} - E'_{dieq}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\ \Delta S^\circ$$

En négligeant le terme entropique, on calcule :

$$K = \frac{[eq]}{[ax]} = e^{\Delta E/RT}$$

et

$$K' = \frac{[diax]}{[dieq]} = e^{-\Delta E'/RT}$$

$[eq] + [ax] = 100$ $\qquad$ $[eq]/[ax] = K$

on déduit :

$[eq] = 100/(1 + K)$ $\qquad$ *et* $\qquad$ $[diax] = 100/(1 + K')$

Selon JENSEN, BUSHWELLER et BECK (381), $\Delta S°$ pourrait être de 1 u e, pour l'équilibre conformationnel du bromo-cyclohexane en faveur du conformère équatorial. REISSE, STIEN, GILLES et ÖTH (329) donnent 0,36 u e pour le même équilibre.

On peut donc s'attendre à l'existence d'un terme entropique non nul pour ces équilibres (tableau 10).

Nous rassemblons dans le tableau 11 les résultats de la littérature concernant l'équilibre conformationnel de la bromo-2 cyclohexanone.

En ce qui concerne l'équilibre conformationnel de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone, on trouve moins de 2 % de conformère diaxial (384-128 p. 467).

TABLEAU 11 : Equilibre conformationnel de la bromo-2 cyclohexanone.

%†	93 %	68 %	72 %	89 %	76 %	85 %
références	(314)††	(385) (386)	(337)	(387)	(385)	(388)
%†	91 %	74 %	83 %	87 %	82 %	80 %
références	(389)	(390) (391)	(382)	(385)	(383)†††	(383)†††

† : *pourcentage de conformère axial.*

†† : *BERVELT et ses collaborateurs (392) contestent la validité des informations obtenues par I.R (314). En effet, la bande* $\nu_{C=O}$ *qui avait été attribuée au conformère équatorial est en réalité due à une résonance de FERMI.*

††† : *PETRISSANS (383) montre que le pourcentage de conformère à brome axial décroît quand la concentration augmente. Les résultats rapportés ici sont extrapolés pour une dilution infinie.*

Nous ne relevons que les résultats de mesure dans les solvants les moins polaires, puique nous avons choisi pour constante diélectrique, $\varepsilon = 1$, pour le calcul des énergies dipolaires. Et nous éliminons les résultats de mesures dans le cyclohexane, car, dans ce solvant, il existe selon ALLINGER (314-382-383) des phénomènes d'association.

Il existe une revue des travaux concernant les équilibres conformationnels de la bromo-2 cyclohexanone et de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone dans les références (227 p. 152) et (393 p. 164). En ce qui concerne la bromo-2 cyclohexanone, d'autres auteurs (394 à 397) attestent la prédominance du conformère à brome axial.
Etant donné notre ignorance de la valeur exacte de $\Delta S°$, nous considérons que les résultats calculés sont en accord satisfaisant avec ceux des études expérimentales.

Le jeu de fonctions du tableau 8 conduit à des résultats géométriques en bon accord avec les études par diffraction électronique, et à un signe correct des différences d'enthalpie entre conformères pour diverses molécules. Le perfectionnement des méthodes expérimentales peut seul permettre une mise au point plus précise des paramètres du calcul.
Nous rapporterons plus loin les résultats obtenus à l'aide d'autres jeux de fonctions car ils présentent un intérêt comparatif.

5°/ Energie d'interaction dipolaire, W_{dp}

WIBERG et LAMPMAN (26) considèrent chaque dipôle comme deux charges de signe opposé, distantes de la longueur de la liaison.
ALLINGER (46-47) utilise la méthode de JEANS (129). C'est celle que nous avons suivie.
Les premiers font l'hypothèse que la constante diélectrique entre les dipôles reste celle du vide, et le second utilise une valeur moyenne de 2,25.
L'environnement des dipôles C — Br n'est pas identique dans les isomères d'une cétone cyclique αα'-dibromée. Il est impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'évaluer les constantes diélectriques locales, car on ignore dans quelle direction il convient d'apporter une correction.
Pour cela, nous avons calculé W_{dp} dans le vide (127-398).

$$W_{dp} = \frac{1}{|\vec{R}|^3} \left(\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 . \vec{R}) \ (\vec{\mu}_2 . \vec{R})}{|\vec{R}|^2} \right)$$

$$W_{dp} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 . \cos \alpha_2)$$

$|\vec{R}|$: distance des deux dipôles

$\cos \chi = \cos (\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2)$

$\cos \alpha_1 = \cos (\vec{\mu}_1 . \vec{R})$

$\cos \alpha_2 = \cos (\vec{\mu}_2 . \vec{R})$

$R^2 = c^2 + a^2 + b^2 - 2c\ (a \cos \theta_1 + b \cos \theta_2) - 2ab \cos \theta_1 \cos \theta_2$
$- 2ab \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi$

$\cos \alpha_1 = (a^2 + R^2 - b^2 - c^2 + 2bc \cos \theta_2)/2aR$

$\cos \alpha_2 = - \cos \alpha_2' = - (b^2 + R^2 - a^2 - c^2 + 2ac \cos \theta_1)/2bR$

c : distance $C_1 \ldots C_2$

θ_1 et θ_2 : angles entre $\vec{\mu}_1$ ou $\vec{\mu}_2$ et la direction $C_1 \ldots C_2$

ϕ : angle dièdre $(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2)$ autour de la droite $C_1 \ldots C_2$ (fig. 15)

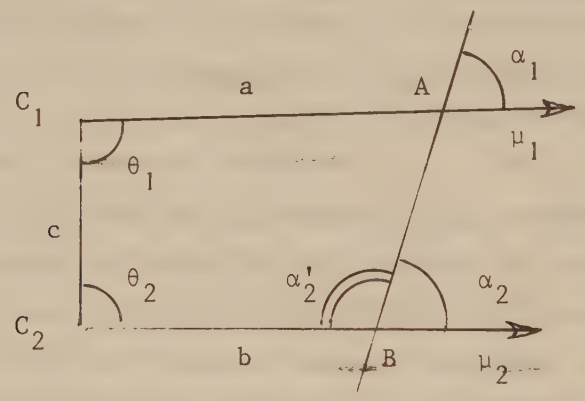


Figure 15

D'après MEYER (399), pour le dipôle $\overrightarrow{C - X}$, soit $\vec{\mu}_1$ ou $\vec{\mu}_2$, A ou B est localisé à une distance de C égale à 7/8 de la longueur de liaison C — X.
SMYTH, DORNTE et WILSON (400) localisent les points A et B à 0,77 Å de C.
D'après CARISTAN, BOTHOREL et BODOT (401), le dipôle $\overrightarrow{C = O}$ est localisé à 1,15 ou 1,20 Å de C dans la *trans* tertiobutyl-4,chloro-2,cyclohexanone.
Ces dipôles sont donc très près des atomes électronégatifs.
Nous avons adopté le procédé de MEYER (399).

MINKIN, OSIPOV et ZHDANOV (393) établissent la relation

$$\vec{\mu}_{A-B} = 4{,}8\ r\ i$$

r : longueur A — B

i : ionicité $\quad i = 1 - e^{-0{,}25\ (\chi_A - \chi_B)}$

χ_A et χ_B : coefficients d'électronégativité dans l'échelle de PAULING.

Pour rendre compte de l'induction mutuelle, on aurait pu faire un calcul précis[†](401). Nous y avons renoncé car les polarisabilités des liaisons C — Br et C = O, les moments dipolaires permanents, ainsi que la localisation des dipôles ne sont pas connus avec certitude.

CANTACUZENE (398) a mis en évidence la relation parabolique :

$$\mu^2 = h \cos \phi$$

entre le moment dipolaire total et le dièdre ϕ (fig. 16).

Nous avons choisi les moments de groupes proposés par WAEGELL et OURISSON (382) et ALLINGER (402) (tableau 12).

Ainsi,pour l'α bromo-cyclohexanone (fig. 16) on utilise les paramètres :

C — Br = 1,94 Å (403)

$C_1 - C_2$ = 1,510 Å (184-283-404)

C = O = 1,225 Å (179)

$a = \frac{7}{8}\ 1{,}940 = 1{,}700$ Å

$b = \frac{7}{8}\ 1{,}225 = 1{,}072$ Å

c = 1,510 Å

θ_1 : angle $C_1 - C_2 - Br$

θ_2 : angle $C_2 - C_1 = O$

ϕ : dièdre $Br - C_2 - C_1 = O$

μ_1 = 2,2 D et μ_2 = 3,1 D (382) (αbromo-cyclohexanone à brome axial)

† : $\vec{\mu}_{AB} = \vec{\mu}_{AB} + \alpha_{AB}\ T.\vec{\mu}_{CD}$

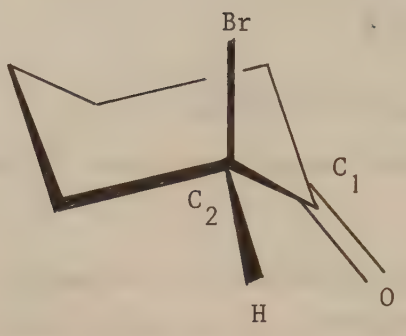
α : polarisabilité de la liaison A — B

$\vec{R}$: distance entre les dipôles $\vec{AB}$ et $\vec{CD}$ (de composantes x, y, z et longueur r)

T :

$$\begin{vmatrix} (3x^2 - r^2)/r^5 & 3xy/r^5 & 3xz/r^5 \\ 3xy/r^5 & (3y^2 - r^2)/r^5 & 3yz/r^5 \\ 3xz/r^5 & 3yz/r^5 & (3z^2 - r^2)/r^5 \end{vmatrix}$$

Figure 16



ϕ : dièdre $O=C_1-C_2-Br$

TABLEAU 12 : Moments de groupes

μ(D)	nombre de dipôles coplanaires		
	0	2	3
$\mu_{C=O}$	3,1	2,8	2,6
μ_{C-Br}	2,2	1,9	1,7

TABLEAU 8 : Fonctions d'interaction entre atomes non liés.

interactions	fonctions		
C...C	$7\,000\ e^{-3,2r} - 325/r^6$	$r \geqslant 1,4$ Å	
	$- 70,95\ r + 135,50$	$r < 1,4$ Å	
C...H	$4\,012\ e^{-3,4r} - 125/r^6$	$r \geqslant 1,3$ Å	
	$- 46,20\ r + 82,44$	$r < 1,3$ Å	
H...H	$2\,300\ e^{-3,6r} - 49,2/r^6$	$r \geqslant 1,2$ Å	
	$- 29,19\ r + 49,14$	$r < 1,2$ Å	
Me...C=O	$0,1\ e^{4,16(3,37 - r)}$	$r_{Me} : 1,83$	$r_{C=O} : 1,54$
Br...Br	$0,1\ e^{3,52(3,86 - r)}$	$r_{Br} : 1,93$	
H...Me	$0,1\ e^{4,13(3,50 - r)}$	$r_{H} : 1,35$	$r_{Me} : 2,15$
C...Me	$0,1\ e^{3,76(3,85 - r)}$	$r_{C} : 1,70$	$r_{Me} : 2,15$
H...C=O	$0,1\ e^{4,57(2,74 - r)}$	$r_{H} : 1,20$	$r_{C=O} : 1,54$
C...C=O	$0,1\ e^{3,83(3,90 - r)}$	$r_{C} : 1,70$	$r_{C=O} : 2,20$
Br...H	$0,1\ e^{4,00(3,13 - r)}$	$r_{Br} : 1,93$	$r_{H} : 1,20$
Br...C	$0,1\ e^{3,36(3,63 - r)}$	$r_{C} : 1,70$	$r_{Br} : 1,93$
Br...Me	$0,1\ e^{3,64(3,93 - r)}$	$r_{Br} : 1,93$	$r_{Me} : 2,00$
Me...Me	$602,3.169,5/(5,82.4,82.4,18\ r^{4,82})$		
H...O	$0,1\ e^{4,57(2,72 - r)}$	$r_{H} : 1,20$	$r_{O} : 1,52$
C...O	$0,1\ e^{3,83(3,22 - r)}$	$r_{C} : 1,70$	$r_{O} : 1,52$
Me...O	$0,1\ e^{4,16(3,35 - r)}$	$r_{Me} : 1,83$	$r_{O} : 1,52$
Br...H (W_L)	$- 2,25.0,136(3,28/r)^6$		

Les énergies sont exprimées en kcal/mole et les distances en Å.
Les rayons d'encombrement sont exprimés en Å.

CHAPITRE III

METHODE DE CALCUL DE LA GEOMETRIE MOLECULAIRE

RESUME :

Nous exposons sur le cas du cyclohexane une méthode de calcul des paramètres géométriques : coordonnées cartésiennes, angles de valence, angles dièdres, distances entre atomes non liés.

Nous choisissons des angles de liaisons pour variables indépendantes.

Nous avons employé la méthode vectorielle de COREY et SNEEN (178), largement utilisée depuis COREY par d'autres chercheurs (6-405 à 411).

- Dans le cas des molécules qui ont un cycle hexacarboné, nous avons, dans un premier programme, fait l'hypothèse qu'elles possédaient un plan de symétrie P perpendiculaire au plan moyen du cycle.
Nous avons supposé que les groupements $-CH_2-$, -CHBr-, -CHMe-, $-CMe_2-$, avaient une symétrie locale C_{2v}.
L'un des atomes, situé dans le plan de symétrie P, est choisi comme origine O d'un système d'axes trirectangulaires. O et les deux atomes de carbone adjacents définissent un plan P' perpendiculaire à P. L'intersection des plans P et P' définit la direction Oy, Oz et la perpendiculaire à Oy dans le plan P. Ox est la perpendiculaire à Oy dans le plan P'.
Le trièdre $(\vec{Ox}, \vec{Oy}, \vec{Oz})$ est direct (fig. 17).

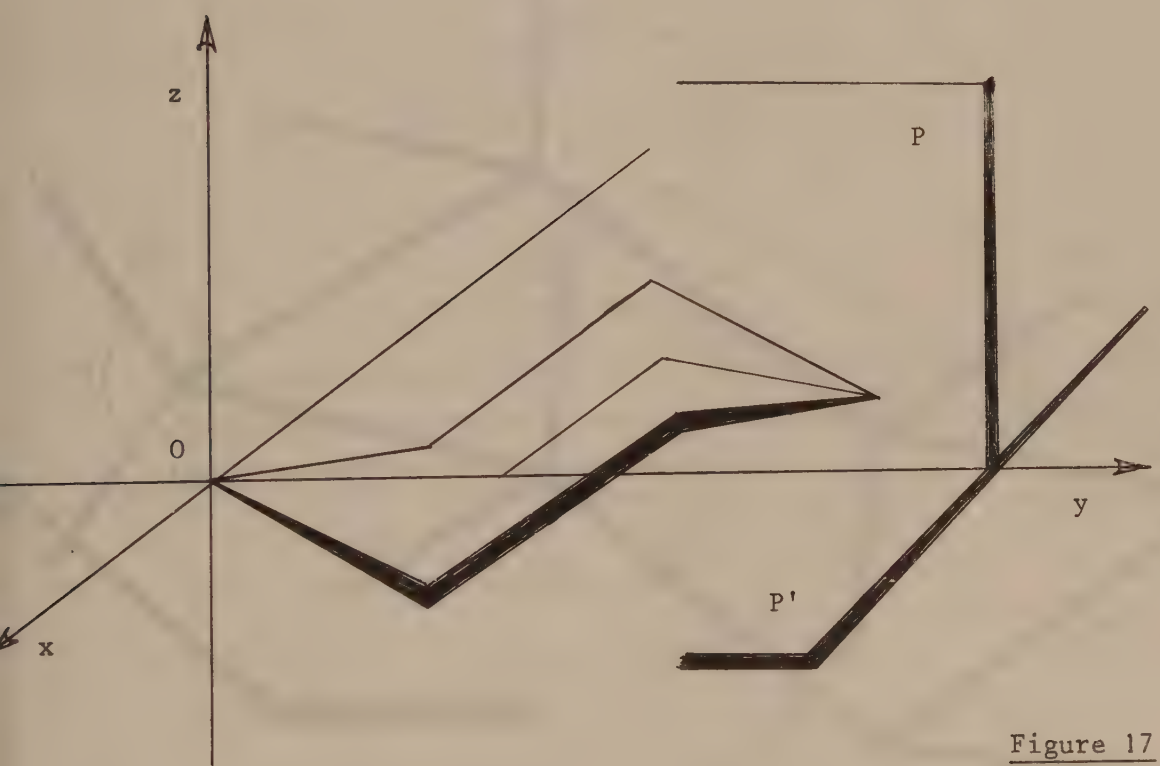


Figure 17

Nous avons exposé (332) comment on pouvait construire la molécule de cyclohexane en conformation chaise avec ces hypothèses, à l'aide de 12 variables choisies parmi les angles de valence, et de 11 longueurs de liaison.

- Dans un second programme, nous n'avons pas fait d'hypothèse a priori, concernant la symétrie.

Un des atomes du cycle est choisi pour origine des axes O, O et les deux atomes adjacents définissent un plan P'. L'axe $\vec{Oy}$ est la bissectrice de l'angle formé par ces trois atomes dans P'. $\vec{Oz}$ est la perpendiculaire en O au plan P'. $\vec{Ox}$ est la perpendiculaire à $\vec{Oy}$ dans le plan P'. Le trièdre $(\vec{Ox}, \vec{Oy}, \vec{Oz})$ est direct (fig. 18).

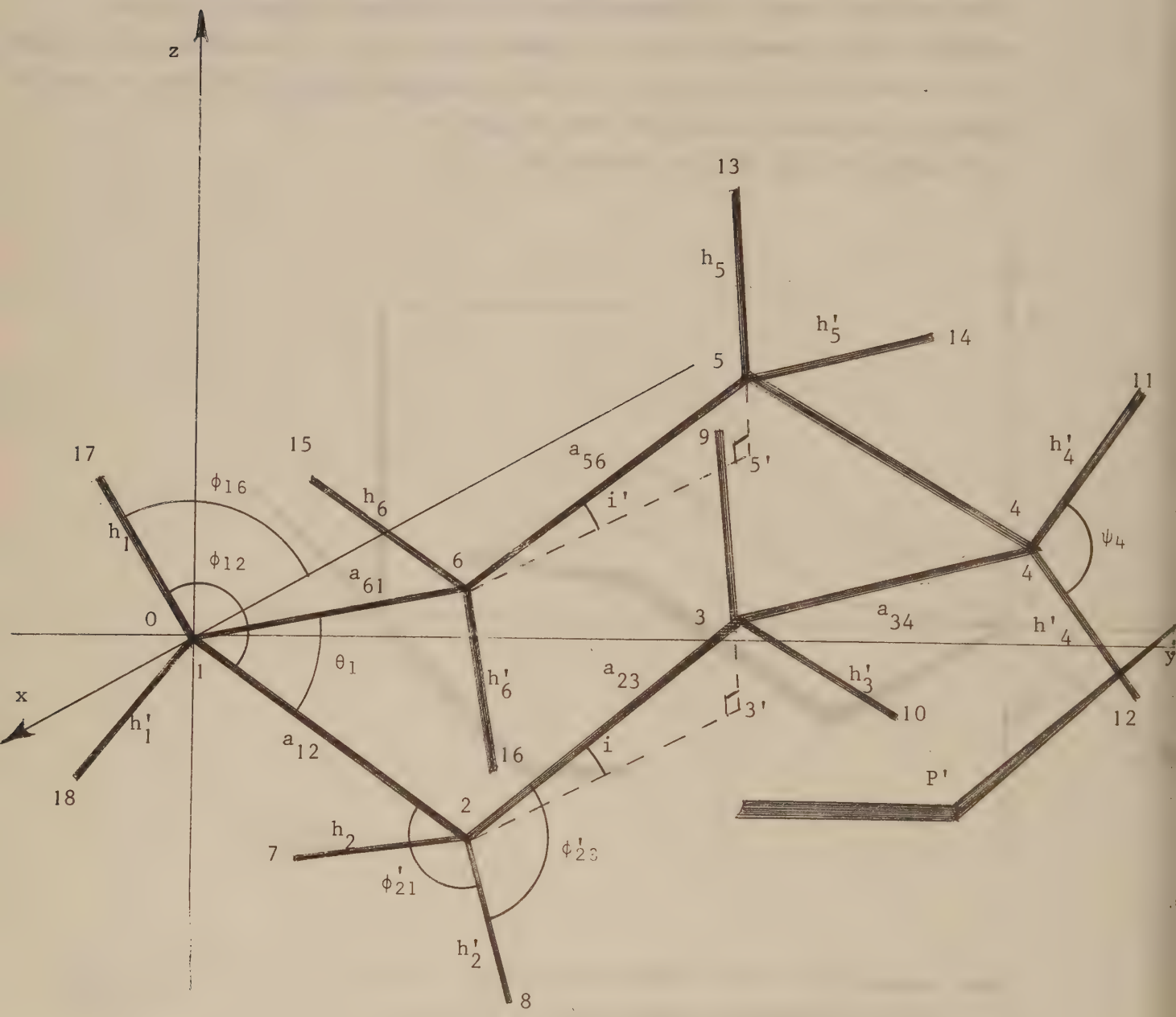


Figure 18

1°/ Calcul des coordonnées

Les symboles utilisés sont portés sur la figure 18. Les longueurs de liaison sont constantes et constituent le tableau A, de dimension 18 dans le cas du cyclohexane.

A(1)	A(2)	A(3)	A(4)	A(5)	A(6)	A(7)	A(8)	A(9)	A(10)	A(11)	A(12)
a_{12}	a_{23}	a_{34}	a_{45}	a_{56}	a_{61}	h_2	h'_2	h_3	h'_3	h_4	h'_4

A(13)	A(14)	A(15)	A(16)	A(17)	A(18)
h_5	h'_5	h_6	h'_6	h_1	h'_1

Si on se donne θ_1, on établit :

$$x_2 = a_{12} \sin \frac{\theta_1}{2}$$

$$y_2 = a_{12} \cos \frac{\theta_1}{2}$$

$$x_6 = - a_{61} \sin \frac{\theta_1}{2}$$

$$y_6 = a_{61} \cos \frac{\theta_1}{2}$$

x_1, y_1, z_1, z_2 et z_6 sont nuls.

On projette les liaisons 2-3 et 6-5 en 2-3' et 6-5' sur le plan P', i et i' sont les angles que font ces liaisons avec leurs projections.

Avec les angles θ_2 et θ_6 on établit :

$$z_3 = a_{23} \sin i$$

$$z_5 = a_{56} \sin i'$$

$$x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 = a_{12}^2 + a_{23}^2 - 2\, a_{12}\, a_{23} \cos \theta_2$$

$$(x_3 - x_2)^2 + (y_3 - y_2)^2 + (z_3 - z_2)^2 = a_{23}^2$$

$$x_5^2 + y_5^2 + z_5^2 = a_{61}^2 + a_{56}^2 - 2\, a_{61}\, a_{56} \cos \theta_6$$

$$(x_5 - x_6)^2 + (y_5 - y_6)^2 + (z_5 - z_6)^2 = a_{56}^2$$

La résolution de ces deux systèmes donne les coordonnées de C_3 et C_5.

Pour C_3 par exemple :

$$A = a_{12}^2 + a_{23}^2 - 2\, a_{12}\, a_{23} \cos \theta_2$$

$$B = (a_{12} - a_{23} \cos \theta_2)/\sin \frac{\theta_1}{2}$$

$$C = - y_2/x_2$$

$$P = 1 + C^2$$

$$Q = B.C$$

$$R = z_3^2 + B^2 - A$$

y_3 est racine de l'équation :

$$P\, y_3^2 + 2\, Q\, y_3 + R = 0$$

Δ, discriminant réduit, est égal à $Q^2 - R.P$

- Si $\Delta > 0$, les sphères de centre O et de rayon $A^{1/2}$, et de centre C_2 et rayon a_{23} ont un cercle commun qui coupe le plan (∞, ∞, z_3) en deux points de part et d'autre du plan $(Oz, O\text{-}C_2)$.
C'est le point dont la coordonnée y est la plus grande qu'il convient de prendre pour C_3.
P, somme de deux carrés, est nécessairement positif :

$$y_3 = (- Q + \sqrt{\Delta})/P$$

$$x_3 = B + C\, y_3$$

- Si $\Delta = 0$, il n'y a qu'un point C_3 dans le plan $(Oz, O\text{-}C_2)$, rien n'est changé pour les expressions de y_3 et x_3.

- Si $\Delta < 0$, il est évident que les valeurs attribuées aux variables θ_1, θ_2, i' et i ne conviennent pas.

Pour calculer les coordonnées de C_4, on établit les relations suivantes, à l'aide d'une nouvelle variable, θ_3 :

$$(x_4 - x_2)^2 + (y_4 - y_2)^2 + (z_4 - z_2)^2 = a_{23}^2 + a_{34}^2 - 2\, a_{23}\, a_{34} \cos \theta_3$$

$$(x_4 - x_3)^2 + (y_4 - y_3)^2 + (z_4 - z_3)^2 = a_{34}^2$$

$$(x_4 - x_5)^2 + (y_4 - y_5)^2 + (z_4 - z_5)^2 = a_{45}^2$$

$$A = (a_{23}^2 + a_{34}^2 - 2\, a_{23}\, a_{34} \cos \theta_3)^{1/2}$$

$$D = 2\, a_{23}\, a_{34} \cos \theta_3 - a_{12}$$

$$E = \left[(x_3^2 + y_3^2 + z_3^2) - (x_5^2 + y_5^2 + z_5^2) - a_{34}^2 + a_{45}^2\right]/2\, (x_3 - x_5)$$

$$F = (y_5 - y_3)/(x_3 - x_5)$$

$$G = (z_5 - z_3)/(x_3 - x_5)$$

$$H = \left[(x_2 - x_3)\, G - z_3\right]/\left[(x_3 - x_2)\, F + y_3 - y_2\right]$$

$$I = \left[x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 - a_{12}^2 + 2\, E\, (x_2 - x_3) - D\right]/\left[2\left[F\, (x_3 - x_2) + y_3 - y_2\right]\right]$$

$$J = F.H + G$$

$$K = F.I + E$$

$$P = J^2 + H^2 + 1 \quad \text{(nécessairement > 0)}$$

$$Q = H.I + K.J - J\, x_3 - H\, y_3 - z_3$$

$$R = K^2 + I^2 + x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 - 2\, x_3\, K - 2\, y_3\, I - a_{34}^2$$

$$\Delta = Q^2 - R.P$$

z_4 est racine de l'équation :

$$P z_4^2 + 2 Q z_4 + R = 0$$

si $\Delta \geq 0$, les sphères de centre C_2 et rayon $A^{1/2}$, et de centre C_3 et rayon a_{34} ont un cercle commun qui coupe la sphère de centre C_5 et rayon a_{45} en deux points situés de part et d'autre du plan 2-3-5.
Le point dont la coordonnée z est la plus grande conduit à un cycle hexagonal "bateau". Celui dont la coordonnée z est la plus petite conduit à un cycle hexagonal "chaise".
Il convient donc de prendre pour C_4 :

$$z_4 = (- Q + \sqrt{\Delta})/P \text{ (bateau)}$$

$$z_4 = (- Q - \sqrt{\Delta})/P \text{ (chaise)}$$

Dans tous les cas :

$$y_4 = H z_4 + I$$

$$x_4 = J z_4 + K$$

Avec les solutions :

$$z_3 = - a_{23} \sin i$$

$$z_5 = - a_{56} \sin i'$$

On obtient la conformation chaise inversée si :

$$z_4 = (- Q + \sqrt{\Delta})/P$$

et on obtient la conformation bateau inversée si :

$$z_4 = (- Q - \sqrt{\Delta})/P$$

Avec les solutions :

$$z_3 = - a_{23} \sin i$$

$$z_5 = a_{56} \sin i'$$

ou :

$$z_3 = a_{23} \sin i$$

$$z_5 = - a_{56} \sin i'$$

on obtient les conformations croisées ; dans ces cas, Δ est nul et il n'y a qu'une solution pour z_4.

Pour calculer les coordonnées des substituants, 7 et 8 par exemple, on établit les équations :

$$\text{I} \quad \begin{cases} (x_7 - x_1)^2 + (y_7 - y_1)^2 + (z_7 - z_1)^2 = a_{12}^2 + h_2 - 2\, a_{12}\, h_2 \cos \phi_{21} \\ (x_7 - x_3)^2 + (y_7 - y_3)^2 + (z_7 - z_3)^2 = a_{23}^2 + h_2 - 2\, a_{23}\, h_2 \cos \phi_{23} \\ (x_7 - x_2)^2 + (y_7 - y_2)^2 + (z_7 - z_2)^2 = h_2^2 \end{cases}$$

$$\text{II} \quad \begin{cases} (x_8 - x_1)^2 + (y_8 - y_1)^2 + (z_8 - z_1)^2 = a_{12}^2 + h_2' - 2\, a_{12}\, h_2' \cos \phi_{21}' \\ (x_8 - x_3)^2 + (y_8 - y_3)^2 + (z_8 - z_3)^2 = a_{23}^2 + h_2' - 2\, a_{23}\, h_2' \cos \phi_{23}' \\ (x_8 - x_2)^2 + (y_8 - y_2)^2 + (z_8 - z_2)^2 = h_2'^2 \end{cases}$$

On résout ces systèmes en exprimant x_7 et y_7 en fonction de z_7, x_8 et y_8 en fonction de z_8, de telle sorte que z_7 et z_8 soient chacun solution d'une équation du second degré.

Les sphères de centre C_1 et rayon $(a_{12}^2 + h_2^2 - 2\, a_{12}\, h_2 \cos \phi_{21})^{1/2}$, et de centre C_3 et rayon $(a_{23}^2 + h_2^2 - 2\, a_{23}\, h_2 \cos \phi_{23})^{1/2}$, ont un cercle commun qui coupe la sphère de centre C_2 et rayon h_2 en deux points situés de part et d'autre du plan 1-2-3, le point dont la coordonnée z est la plus grande convient pour 7.
La résolution du système II, et des considérations géométriques analogues conduisent à une équation du second degré dont la racine la plus petite convient pour 8.

Les angles variables constituent le tableau X, de dimension 30 dans le cas du cyclohexane.

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)	X(6)	X(7)	X(8)	X(9)	X(10)	X(11)	X(12)
θ_1	θ_2	θ_3	i	i'	θ_6	ϕ_{21}	ϕ_{23}	ϕ'_{21}	ϕ'_{23}	ϕ_{32}	ϕ_{34}

X(13)	X(14)	X(15)	X(16)	X(17)	X(18)	X(19)	X(20)	X(21)	X(22)	X(23)
ϕ'_{32}	ϕ'_{34}	ϕ_{43}	ϕ_{45}	ϕ'_{43}	ϕ'_{45}	ϕ_{54}	ϕ_{56}	ϕ'_{54}	ϕ'_{56}	ϕ_{65}

X(24)	X(25)	X(26)	X(27)	X(28)	X(29)	X(30)
ϕ_{61}	ϕ'_{65}	ϕ'_{61}	ϕ_{16}	ϕ_{12}	ϕ'_{16}	ϕ'_{12}

Avec cette disposition pour les tableaux A (p. 65) et X,

J : numéro du substituant
N : numéro de l'atome auquel J est lié
K : angle J — N — (N - 1)

les systèmes d'équations (I ou II) s'écrivent :

$$(x_J - x_{N-1})^2 + (y_J - y_{N-1})^2 + (z_J - z_{N-1})^2 = A_{N-1}^2 + A_J^2 - 2\, A_{N-1}\, A_J \cos X_K$$

$$(x_J - x_{N+1})^2 + (y_J - y_{N+1})^2 + (z_J - z_{N+1})^2 = A_N^2 + A_J^2 - 2\, A_N\, A_J \cos X_{K+1}$$

$$(x_J - x_N)^2 + (y_J - y_N)^2 + (z_J - z_N)^2 = A_J^2$$

On exprime x_J et y_J en fonction de z_J, et on aboutit à une équation du second degré en z_J, dont il convient de prendre la racine la plus grande quand J est impair, ou la racine la plus petite quand J est pair.
Partant des valeurs de J, N et K pour le premier substituant (H_7 dans le cas du cyclohexane fig. 18), il faut incrémenter

J de 1
K de 2 si J est impair

ou

J de 1
K de 2
N de 1 si J est pair

pour calculer les coordonnées de tous les substituants jusqu'à H_{16}.
En faisant J = 17, N = 1, K = 27, on calcule les coordonnées de H_{17}, J est alors impair, on incrémente

J de 1
K de 2

pour calculer les coordonnées de H_{18}.

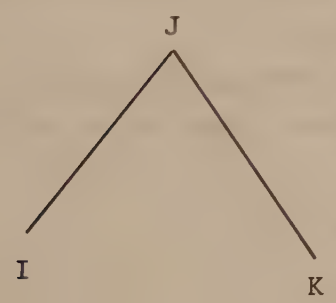
2°/ Calcul des distances entre atomes

Entre deux atomes quelconques I et J, si l'on connait les coordonnées de I et J, la distance d_{IJ} est donnée par la relation de CHASLES

$$d_{IJ} = \left[(x_I - x_J)^2 + (y_I - y_J)^2 + (z_I - z_J)^2\right]^{1/2}$$

3°/ Calcul des angles

Les angles constituent le tableau T, de dimension 38 dans le cas du cyclohexane.
Les valeurs X(I) et T(I) sont identiques pour $I \leqslant I_M$, I_M étant la dimension du tableau X.
Les autres angles sont calculés comme suit :

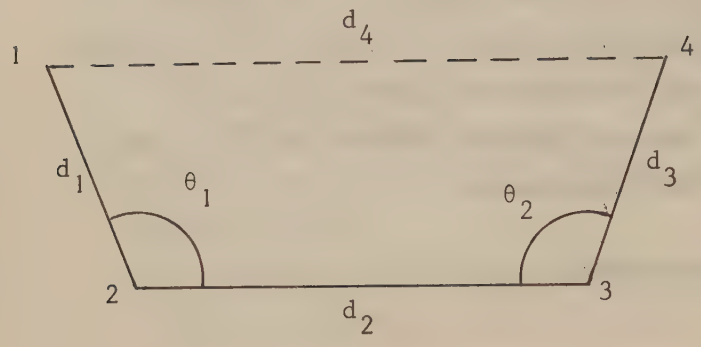


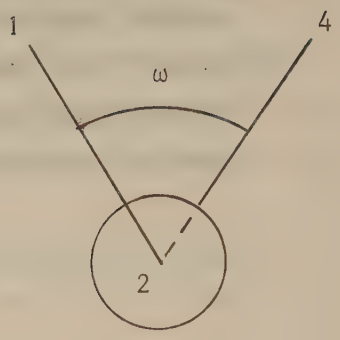
θ : angle ($\leqslant 180°$) entre les atomes I, J, K (fig. 19)

$$d_{IK}^2 = d_{IJ}^2 + d_{JK}^2 - 2\, d_{IJ}\, d_{JK} \cos\theta$$

$$\theta = \text{Arc cos}\left[(d_{IJ}^2 + d_{JK}^2 - d_{IK}^2)/2\, d_{IJ}\, d_{JK}\right]$$

Figure 20





4°/ Calcul des dièdres

On utilise la relation établie par HENDRICKSON (8) (fig. 20).

$$d_4^2 = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 - 2\, d_1\, d_2 \cos\theta_2 + 2\, d_1\, d_3\, (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\omega)$$

$$A = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 - d_4^2 - 2\, d_1\, d_2 \cos\theta_1 - 2\, d_2\, d_3 \cos\theta_2 + 2\, d_1\, d_3 \cos\theta_1 \cos\theta_2$$

$$B = 2\, d_1\, d_3 \sin\theta_1 \sin\theta_2$$

$$\omega = \text{Arc cos } (A/B)$$

Au total, le calcul pour le cyclohexane met en jeu 30 variables, et 18 longueurs de liaison.
On n'utilise que des relations trigonométriques simples dans les triangles et la relation de CHASLES.

5°/ Calcul des moments dipolaires

Le moment dipolaire $\vec{\mu}_D$ d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments de liaison.
Pour l'α-bromo-cyclohexanone à brome axial, par exemple, il s'agit de construire la résultante des vecteurs $\vec{\mu}_{C-Br}$ et $\vec{\mu}_{C=O}$ (fig. 21).
Le moment de liaison $C_2 - Br_8$ est représenté par un vecteur d'origine C_2, dont le support est la direction $C_2 - Br_8$, orienté de C vers Br, et de longueur $|\vec{\mu}_{C-Br}|$.
Les coordonnées de l'extrémité A de ce vecteur sont :

$$x_A = x_8 \frac{|\vec{\mu}_{C-Br}|}{\text{longueur C - Br}} = x_8 . Q$$

$$y_A = y_8 \cdot Q$$

$$z_A = z_8 \cdot Q$$

Le moment de liaison C = O est représenté par un vecteur d'origine C_1, de support la direction C = O, orienté de C vers O, et de longueur $|\vec{\mu}_{C=O}|$.
Les coordonnées de l'extrémité B de ce vecteur sont :

$$x_B = x_{17} \frac{|\vec{\mu}_{C=O}|}{\text{longueur } C = O} = x_{17} \cdot S$$

$$y_B = y_{17} \cdot S$$

$$z_B = z_{17} \cdot S$$

On construit en C_1, un vecteur équipollent à $\overrightarrow{C_2A}$, soit $\overrightarrow{C_1A'}$.
Les coordonnées de A' sont :

$$x_{A'} = (x_A - x_2) + x_1$$

$$y_{A'} = (y_A - y_2) + y_1$$

$$z_{A'} = (z_A - z_2) + z_1$$

Dans le cas de la figure 21, x_1, y_1 et z_1 sont nuls.
La résultante des vecteurs $\overrightarrow{C_1A'}$ et $\overrightarrow{C_1B}$ est un vecteur $\overrightarrow{C_1R}$, les coordonnées de R sont :

$$x_R = x_{A'} + x_B$$

$$y_R = y_{A'} + y_B$$

$$z_R = z_{A'} + z_B$$

La mesure de $|\overrightarrow{C_1R}|$ est :

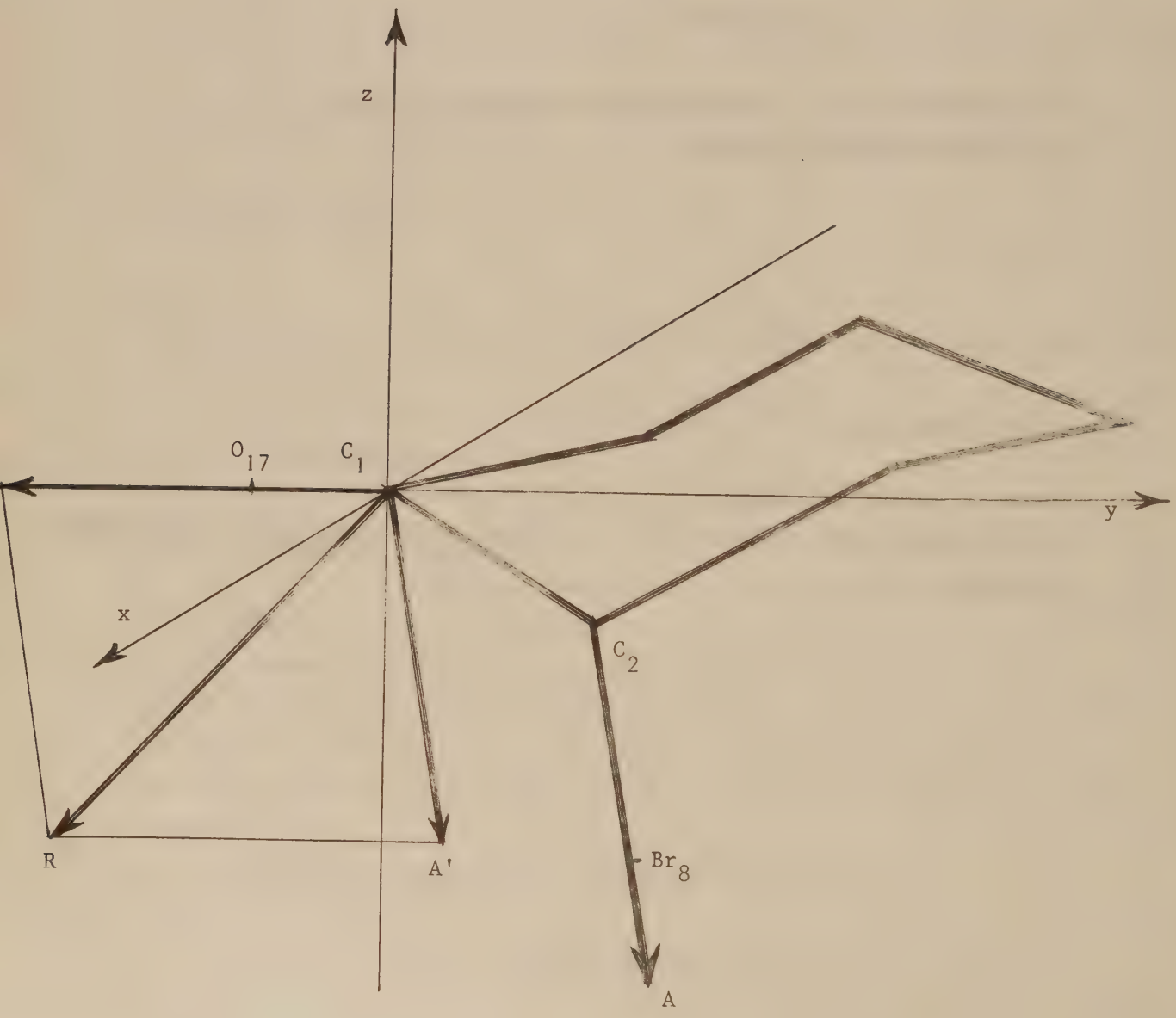
$$|\vec{\mu}_D| = |(x_R - x_1)^2 + (y_R - y_1)^2 + (z_R - z_1)^2|^{1/2}$$

On généralise aisément au cas de plusieurs liaisons polaires.
On peut aussi calculer $|\vec{\mu}_D|$ par l'expression :

$$|\vec{\mu}_D| = |\vec{\mu}_{C=O}|^2 + |\vec{\mu}_{C-Br}|^2 + 2\,|\vec{\mu}_{C=O}|\,|\vec{\mu}_{C-Br}|\cos\phi$$

ϕ : angle O - C_1 - A'.

Figure 21



CHAPITRE IV

METHODE DE RECHERCHE DE MINIMUM

RESUME :

Nous exposons les méthodes de calcul que nous avons employées afin de rechercher l'énergie minimale.

Nous précisons les valeurs qui nous serviront à apprécier l'incertitude mathématique sur les résultats.

Nous discutons les variations de méthode employées par d'autres utilisateurs.

Nous donnons l'organigramme de notre programme.

Par l'intermédiaire des coordonnées atomiques, des angles et des dièdres, l'énergie de contrainte est fonction d'un certain nombre N d'angles X, auxquels sont attribuées des valeurs initiales.
L'énergie dans sa forme mathématique est une fonction définie et continue pour toutes les valeurs des variables. Il n'est cependant pas possible de construire un cycle hexagonal, par exemple, avec n'importe quelles valeurs des variables. A cause de la signification géométrique des variables, si l'énergie est fonction de 30 variables, et si les valeurs de 29 d'entre elles sont fixées, l'énergie n'est définie que dans un certain domaine de variation de la trentième variable.
En tant que fonction mathématique, l'énergie décrit une hypersurface à N dimensions. Pour les minima, les dérivées premières sont nulles, et, afin que cette condition définisse un extremum qui soit un minimum et non un maximum, les dérivées secondes doivent être positives.

$$\frac{\partial W}{\partial X_i} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial^2 W}{\partial X_i^2} > 0 \qquad i = 1, \ldots, N$$

1°/ Les méthodes

Nous avons utilisé trois méthodes (UCLA, OAK RIDGE, Gradient) (412 à 421).

a - Méthode du Gradient

C'est la méthode utilisée par WIBERG (27), puis par GLEICHER (25), ALLINGER (91) et BOYD (56).
On calcule en point P_o, l'énergie W_o et les dérivées premières $\frac{\partial W}{\partial X_{o_i}}$,
en confondant, au voisinage de P_o, la fonction avec son développement de TAYLOR limité au premier ordre :

$$W_X = W_{X_o} + \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}} \delta X_i \qquad i = 1, \ldots, N$$

$$X_i = X_{o_i} + \delta X_i$$

Z étant un facteur arbitraire, chaque variable est transformée en :

$$X_i = X_{o_i} - Z \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}}$$

On impose ainsi à chaque variable, un pas de variation d'autant plus grand qu'on est plus loin du minimum.
On calcule une nouvelle valeur W_A de l'énergie. On recommence en A les opérations effectuées en P_o jusqu'à ce que la nouvelle valeur calculée pour l'énergie soit égale ou supérieure à la précédente (fig. 22).

$$W_o > W_A > W_{A+1} > W_{A+2} > \ldots > W_{A+n}$$

$$W_{A+n} \leqslant W_{A+n+1}$$

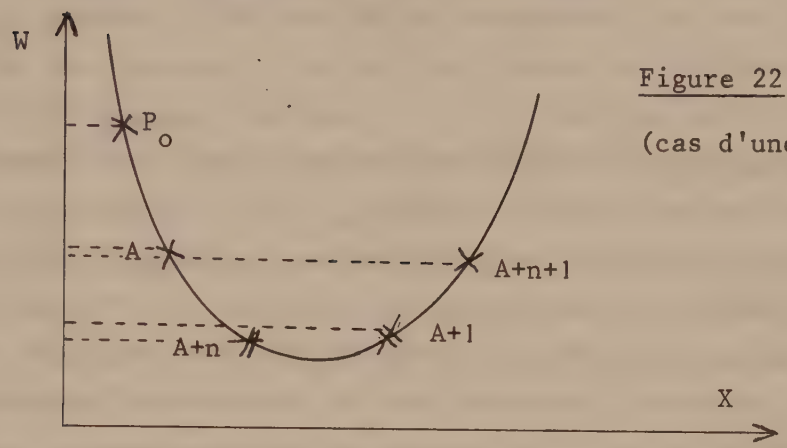


Figure 22

(cas d'une seule variable)

Dans ce cas, le facteur Z est divisé par les puissances successives croissantes de 10.
On admet que le minimum est atteint si l'on n'a pas pu trouver de valeur inférieure à W_{A+n} pour $Z = 10^{-8}$.
Pour les molécules étudiées, la convergence s'effectue en un temps raisonnable (1 à 20 mn) sur IBM 360-44 avec Z égal à 10^{-2} ou 10^{-3}.
Sur IBM 1130, le calcul d'un jeu de douze dérivées prend 6 mn pour la conformation chaise du cyclohexane avec un programme simplifié (hypothèses de symétrie).

Précision :

La méthode est d'autant plus lente qu'on est plus près du minimum, et que l'hypersurface est plus plate. Il en résulte que plus la convergence est lente au voisinage de la valeur finale, moins on a d'incertitude sur le minimum énergétique, et plus la convergence est rapide, plus l'incertitude est grande.
On est limité par la précision de la calculatrice à $Z = 10^{-8}$ en simple précision, et $Z = 10^{-16}$ en double précision.

Dans les cas où l'incertitude est grande, il convient d'effectuer plusieurs calculs avec des jeux de valeurs initiales pour $\{X_{o_i}\}$ aussi différents que possible afin de cerner au mieux le minimum.
Lorsque la dérivée partielle concernant une variable X_i a changé de signe en passant de A+n à A+n+1, la valeur X_{mi} de cette variable correspondant au minimum exact est comprise entre $X_{(A+n)i}$ et $X_{(A+n+1)i}$, les autres variables ayant les valeurs fixées au dernier pas.
Il n'y a pas de raison d'imaginer que l'hypersurface offre des points d'inflexion au voisinage d'un minimum, on peut donc légitimement penser que l'incertitude sur l'énergie n'excède pas la différence $W_{A+n-1} - W_{A+n}$.
On peut explorer de grandes portions de l'hypersurface, afin de détecter le minimum le plus profond, s'il y a plusieurs minima.
La connaissance des dérivées partielles au point A+n permet d'apprécier la "distance" entre l'énergie optima W_{A+n} et le minimum exact.
Les dérivées partielles au point A+n sont rarement toutes nulles. Une des raisons tient à des nécessités géométriques car, l'énergie de contrainte ne correspond pas au minimum mathématique de la fonction W, mais à la valeur minimale qu'on peut atteindre avec des valeurs des variables qui permettent de construire le cycle. Le minimum mathématique peut se produire pour un jeu de valeurs des variables incompatibles avec leur signification géométrique. Notamment, dans les systèmes du bicyclo (3.1.1) heptane ou du bicyclo (3.2.1) octane, les valeurs de référence des angles et des dièdres ne permettant pas de construire le cycle hexagonal ponté, le minimum mathématique ne coïncide certainement pas avec l'énergie de contrainte minimale.
Au cours de l'exploration, une variable peut recevoir une valeur numérique qui conduit à un discriminant négatif lors du calcul des coordonnées. Quand cela se produit, on affecte à l'énergie une valeur numérique assez grande pour être dans tous les cas supérieure à la valeur antérieure. On oblige ainsi la calculatrice à diviser convenablement le facteur Z jusqu'à ce qu'on se trouve dans un domaine de variation des variables satisfaisant aux nécessités géométriques.

Dans le programme de WIBERG (27), dans ceux d'ALLINGER (91) et de COHEN (60), on calcule la géométrie d'une molécule avec des valeurs initiales arbitrairement choisies pour les angles, dièdres et longueurs de liaison, ou bien on mesure les coordonnées des atomes à l'aide de modèles moléculaires.
On calcule ensuite une énergie initiale W_o.

L'énergie est considérée comme une fonction des coordonnées.
On calcule un jeu de dérivées partielles et chaque coordonnée est transformée en :

$$X_{1i} = X_{o_i} - Z \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}}$$

Avec ces coordonnées, on calcule une nouvelle énergie W_A.
Si $W_o - W_A > 0{,}01$ kcal, on calcule un nouveau jeu de coordonnées :

$$X_{2i} = X_{1i} - Z \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}}$$

puis, une énergie W_{A+1}.
Si $W_A - W_{A+1} \geqslant 0{,}01$ kcal, la séquence est répétée jusqu'à ce que :

$$W_{A+n} - W_{A+n+1} < 0{,}01 \text{ kcal}$$

Dans ce cas, on calcule un nouveau jeu de dérivées partielles, et le processus est répété.
Si on n'obtient pas de valeur W_{A+m+1} telle que :

$$W_{A+m} - W_{A+m+1} \geqslant 0{,}01 \text{ kcal}$$

on estime que le minimum est atteint.
ALLINGER (91) considère l'énergie comme une fonction des coordonnées des atomes de carbone seuls qui subissent les opérations précédentes.
Les atomes d'hydrogène suivent les déplacements des atomes de carbone par de simples translations.
On calcule une énergie minimale, puis les atomes de carbone sont figés avec les coordonnées correspondant à ce minimum, et on effectue la même opération sur les coordonnées des substituants.
La durée des calculs est diminuée parce que cela revient à effectuer la recherche de minimum en deux temps avec 18 et 36 variables (cyclohexane).
Au total, on envisage 54 variables au lieu de 48 avec notre méthode (30 angles et 18 longueurs de liaison).
Cette méthode est discutable :
- les 54 variables ne sont pas indépendantes,
- la situation des atomes de carbone du cycle n'est pas indépendante de celle des substituants.

Ce procédé de recherche du minimum en deux temps n'est donc pas rigoureux mais il permet d'alléger les temps de calcul. Etant donné les approximations contenues dans la méthode de WESTHEIMER, les résultats ne sont pas moins valables que ceux qu'on obtiendrait par un procédé mathématiquement plus rigoureux.
Cependant, le minimum obtenu par ce procédé risque de dépendre plus fortement de la géométrie initiale que celui que nous employons.

b - Méthodes UCLA et OAK RIDGE

Elles ont pour principe la résolution mathématique du système :

$$\frac{\partial W}{\partial X_i} = 0 \qquad i = 1, \ldots, N$$

Au voisinage du point P_o défini par $\{X_{o_i}\}$ et W_o, on calcule le jeu des N dérivées premières comme précédemment, par un développement de TAYLOR limité au premier ordre.
Dans la méthode d'OAK RIDGE, les dérivées secondes sont calculées par les produits des dérivées premières :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial X_i \, \partial X_j} = \frac{\partial W}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial W}{\partial X_j}$$

Dans la méthode UCLA, les dérivées secondes sont calculées par un développement limité de TAYLOR au premier ordre des dérivées premières :

$$\frac{\partial W}{\partial X_i} = \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}} + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{\partial^2 W}{\partial X_{o_i} \, \partial X_{o_j}} \, \delta X_j$$

Puis, on confond l'hypersurface avec son approximation au second ordre de TAYLOR :

$$\overline{W}_X = W_{X_o} + \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{\partial^2 W}{\partial X_{o_i} \, \partial X_{o_j}} \, \delta X_i \, \delta X_j$$

Au point minimum de cette surface d'approximation :

$$\frac{\partial \overline{W}}{\partial X_{mi}} = 0 \qquad i = 1, \ldots, N$$

$$\frac{\partial \bar{W}}{\partial X_{mi}} = \frac{\partial W}{\partial X_{o_i}} + \sum_{j=1}^{j=N} \frac{\partial^2 W}{\partial X_{o_i} \partial X_{o_j}} \delta X_j = 0 \qquad i = 1, \ldots, N$$

La résolution de ce système permet de calculer $\{\delta X_j\}$.
On connait les coordonnées du minimum P'_A de l'hypersurface d'approximation :

$$X_m = X_o + \delta X$$

Ce minimum ne coïncide avec celui de l'hypersurface réelle que si P'_A n'est pas trop éloigné de P_o, c'est-à-dire, si δX est petit.
A cause de cela, on forme :

$$X_A = X_o + Z.\delta X$$

Z est un facteur positif choisi comme suit :
on définit $F_{max} = \max_i \{\delta X_i / X_{o_i}\}$

- si $F_{max} < 0,1$ $\qquad Z = 1$
- si $0,1 \leqslant F_{max} < 0,3$ $\qquad Z = 0,5$
- si $0,3 \leqslant F_{max} < 0,5$ $\qquad Z = 0,2$
- si $0,5 \leqslant F_{max} < 1,0$ $\qquad Z = 0,1$
- si $1,0 \leqslant F_{max}$ $\qquad Z = 0,05/F_{max}$

Avec ce nouveau jeu de variables $\{X_A\}$, on calcule la valeur de la fonction W_A, qui définit un point P_A.
On accélère la recherche par une interpolation parabolique, pour cela, on choisit deux constantes :

$z_a = Z$ et $z_b = 2Z$ si $W_A \leqslant W_o$

$z_a = Z/2$ et $z_b = Z$ si $W_A > W_o$

On forme deux ensembles :

$$X_a = X_o + z_a.\delta X$$

$$X_b = X_o + z_b.\delta X$$

On calcule W_a et W_b.
On détermine un nouveau point P_m :

- quand $W_o < W_a < W_b$, P_m est défini comme le minimum d'une parabole $W = f(z)$ passant par les points P_o ($z = 0$), P_a ($z = z_a$) et P_b ($z = z_b$). Les coordonnées de P_m sont :

$$X_m = X_o + z_m \, \delta X$$

On définit arbitrairement un point P_c avec :

$$X_c = X_o - z_b \, \delta X \qquad \text{si} \qquad z_m \leqslant - z_b$$

$$X_c = X_o + z_m \, \delta X \qquad \text{si} \qquad - z_b < z_m < 2 z_b$$

$$X_c = X_o + 2 z_b \, \delta X \qquad \text{si} \qquad z_m > 2 z_b$$

- quand $W_b < W_o < W_a$, P_c a pour coordonnée :

$$X_c = X_o + 3 z_a \, \delta X$$

- quand $W_o \leqslant W_b < W_a$, on définit P_c par :

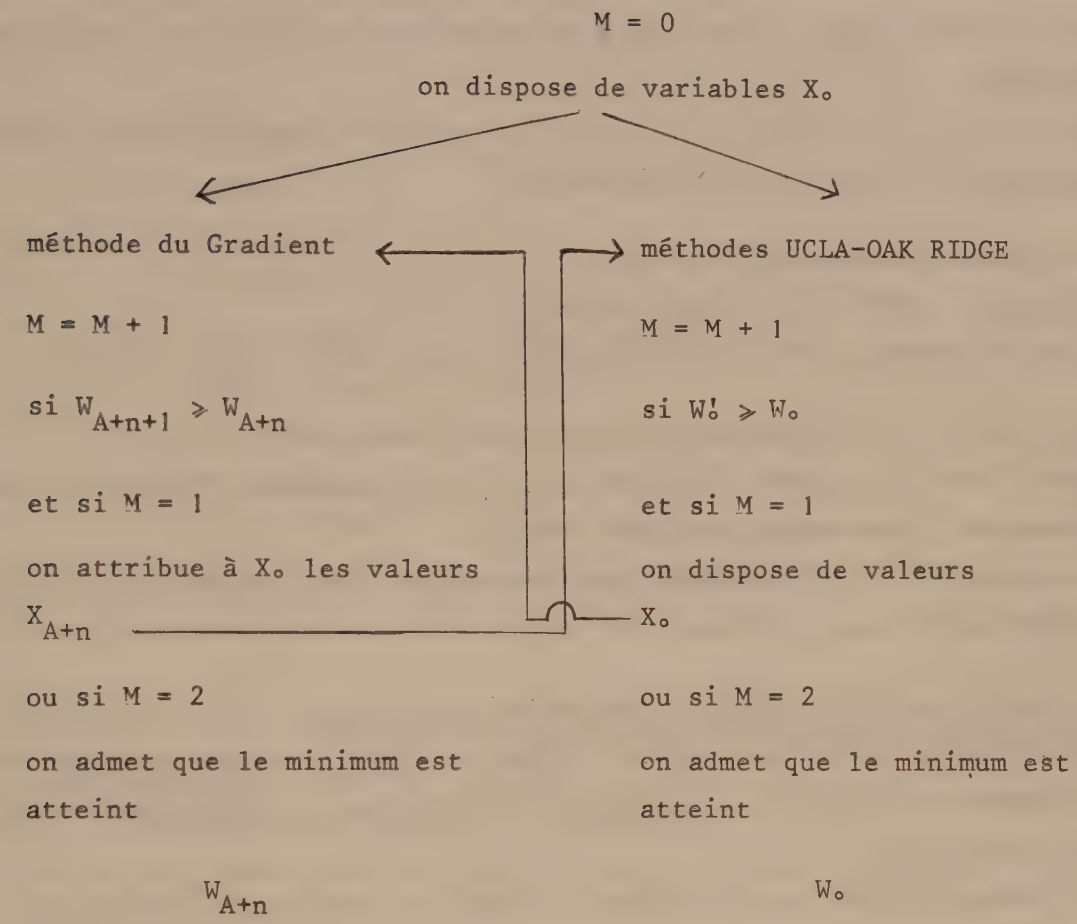
$$X_c = X_o - z_a \, \delta X$$

On choisit pour P_o', celui des points P_a, P_b, P_c qui correspond à la valeur de l'énergie W_a, W_b, W_c, la plus petite.
On recommence en P_o' les opérations effectuées en P_o si $W_o' < W_o$.

2°/ Choix d'une méthode

Nous avons utilisé successivement dans le même programme les méthodes UCLA ou OAK RIDGE et la méthode du Gradient.
Pour cela, on définit un index M dont le rôle est précisé dans l'organigramme ci-dessous.
Nous constatons qu'on n'obtient jamais de valeur $W_o < W_{a+n}$ (voir organigramme) quand l'utilisation de la méthode du Gradient précède celle des méthodes UCLA ou OAK RIDGE.
Le contrôle des résultats obtenus par la méthode du Gradient à l'aide d'une autre méthode prolonge donc inutilement le temps de calcul.
Par ailleurs, lorsqu'on utilise le programme dans l'ordre Gradient-UCLA, puis dans l'ordre inverse, avec le même jeu de valeurs initiales X_o, la convergence est plus rapide dans l'ordre Gradient-UCLA.

Nous avons donc abandonné les méthodes UCLA-OAK RIDGE, et obtenu les résultats que nous rapportons sur les systèmes du pinane et du bicyclo (3.2.1) octane par la seule méthode du Gradient.



CHOIX D'UNE METHODE

3°/ Programmation

Nous l'avons réalisée en FORTRAN IV (422), et les résultats ont été obtenus aux centres de calcul de l'Université de Provence (IBM 1130 et IBM 360-44), et de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (IBM 1130).

Quelques calculs préliminaires ont été effectués en FORTRAN II au centre d'Etudes Nucléaires d'Alger (IBM 1620).
Pour les calculs effectués à la main, on a utilisé une table de valeurs numériques (423).

FØU 01, FØU 04, FØU 06 sont des sous-programmes de calcul des coordonnées atomiques.
PAU (C, I, J), TR (C, I, J, K), DR (C, I, J, K, N) sont des fonctions qui permettent le calcul respectivement de :

- la distance entre deux atomes I...J
- l'angle ($\leqslant 180°$) entre trois atomes I, J, K
- l'angle dièdre ($\leqslant 180°$) entre quatre atomes dans l'ordre I, N, K, J.

FØU 02 est le sous-programme de calcul de l'énergie.
Quand l'énergie minimale est atteinte, le sous-programme FØU 03 est appelé et commande l'impression des résultats.
La matrice IØP (I,J) rassemble les interactions entre atomes non liés sous la forme symbolique suivante :

- lorsqu'on ne calcule pas d'interaction entre deux atomes, soit parce qu'ils sont liés, soit parce qu'ils sont situés en 1...3, le terme matriciel est nul
- le terme matriciel est 2, lorsque l'interaction se produit entre un carbone et un hydrogène
- le terme matriciel est 3, lorsqu'il s'agit d'une interaction H...H
- ...

Selon la valeur numérique du terme matriciel, la calculatrice calcule une interaction C...C, C...H ou H...H. Pour ne pas compter deux fois l'interaction pour une paire d'atomes, la moitié de la matrice contient des zéros. Les deux dernières lignes, pour les molécules cycliques, n'ont que des termes nuls, et peuvent être éliminées.
On a donc en général $J_{max} = I_{max} - 2$.

a - Matrice IØP (I,J) du cyclohexane

I/J	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	0	0
2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
3	0	0	0	0	0	1	2	2	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2
4	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	2	2
5	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
8	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3

b - Organigramme du calcul de l'énergie d'interaction entre atomes non liés (cyclohexane), ET1

ET1 : énergie d'interaction entre atomes non liés

WCC (I,J) : fonction d'interaction C...C lorsque la distance I...J est supérieure ou égale à 1,4 Å

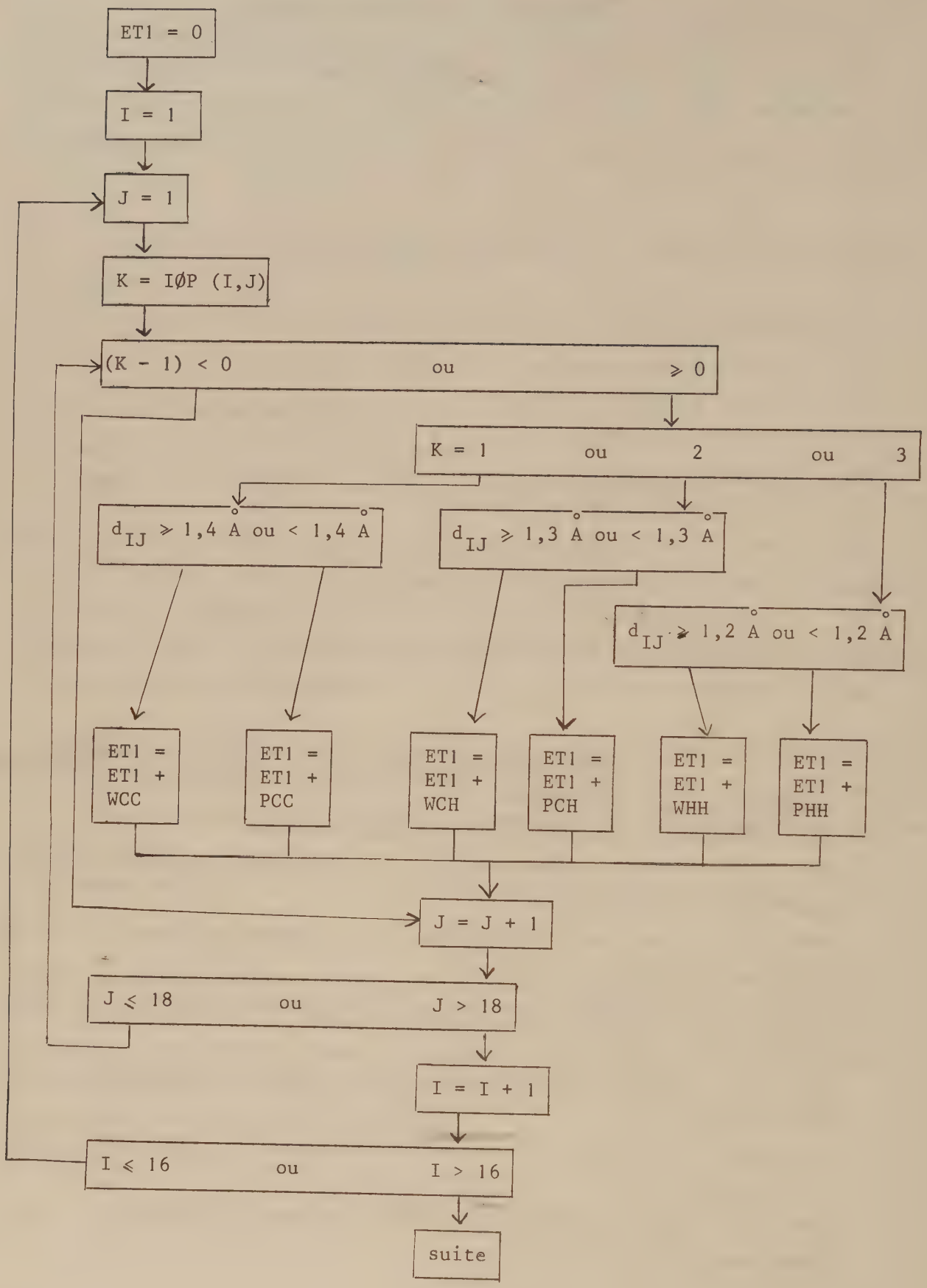
WCH (I, J) : fonction d'interaction C...H lorsque la distance I...J est supérieure ou égale à 1,3 Å

WHH (I, J) : fonction d'interaction H...H lorsque la distance I...J est supérieure ou égale à 1,2 Å

PCC (I,J) : fonction d'interaction C...C lorsque la distance I...J est inférieure à 1,4 Å

PCH (I,J) : fonction d'interaction C...H lorsque la distance I...J est inférieure à 1,3 Å

PHH (I,J) : fonction d'interaction H...H lorsque la distance I...J est inférieure à 1,2 Å



ORGANIGRAMME DU CALCUL DE ET1

c - Organigramme du calcul par la méthode du Gradient

Si l'énergie imprimée est 10^{30}, c'est que les valeurs initialement affectées aux variables ne permettent pas la construction du cycle, ou qu'il existe une erreur dans la programmation du calcul des coordonnées.

lecture des variables X_o (I)
lecture de la matrice IØP (I,J)
les valeurs X_o (I) sont les seules connues et pour l'instant se sont les valeurs de l'énergie minimale.
X_q (I) = X_o (I)

appel de FØU 01 et éventuellement FØU 04 et FØU 06

sous-programme FØU 01
index KLM = 1
au cours du calcul on rencontre des discriminants

test Δ < 0 ou Δ > 0

l'index KLM est mis à 2

suite du calcul des coordonnées

retour au programme principal

appel de FØU 02 (calcul de l'énergie)

sous-programme FØU 02

test KLM = 1 ou KLM = 2

on calcule l'énergie ET

on impose ET = 10^{30}

retour au programme principal

test ET ≠ 10^{30} ou ET = 10^{30}

ET est l'énergie minimale actuellement connue
PO = ET
impression de PO et X_o (I)
on affecte à X_o (I) les valeurs X_m (I) + 10^{-5}
appel de FØU 01

sous-programme FØU 01
calcul des coordonnées avec les nouvelles valeurs de X_o (I)
retour au programme principal

appel de FØU 02

sous-programme FØU 02
calcul de l'énergie ET correspondant aux nouvelles valeurs de X_o (I)
retour au programme principal

la nouvelle valeur de ET est appelée PA
calcul des dérivées :
- DS (I) = (PA - PO)/10^{-5}
XA (I) = DS (I)

|DS (I)| ≤ 0,5 ou |DS (I)| > 0,5

Z = 1

DS (I) est divisé par 10

on affecte à X_o (I) les valeurs
X_m (I) + DS (I).Z

appel de FØU 01

FØU 01
index KLM = 1

Δ < 0 ou Δ ≥ 0

KLM = 2

suite du calcul

retour au programme principal

appel de FØU 02

FØU 02

KLM = 1 ou KLM = 2

calcul de ET

ET = 10^{30}

retour au programme principal

la nouvelle valeur de ET est appelée PA

test PA < PO ou PA ≥ PO

PA est l'énergie actuellement minimale
on l'appelle PO
PO = PA
on appelle X_m (I) les nouvelles valeurs de X_o (I)
impression de PO et X_m (I)

Z est divisé par 10

Z > 10^{-8} ou Z < 10^{-8}

on imprime X_o (I)
on imprime PA
on imprime X_m (I)
on imprime XA (I) (dérivées au point d'énergie PO)
appel de FØU 01 avec X_m (I)

FØU 01
calcul des coordonnées de la géométrie d'énergie minimale

appel de FØU 02

FØU 02
calcul des angles, dièdres, énergies partielles, énergie minimale ...

appel de FØU 03

FØU 03
impression des résultats
- coordonnées
- angles
- dièdres
- énergies
- IØP (I,J)

IIème PARTIE

RESULTATS

INTRODUCTION

Pour juger la valeur des résultats, on dispose de renseignements d'origine expérimentale se rapportant à la structure et à l'énergie.

Les informations structurales proviennent de l'application de méthodes de diffraction, de méthodes spectroscopiques, de la mesure de moments dipolaires et d'études de réactivité.

La diffraction électronique en phase vapeur donne des renseignements en phase non condensée, mais ne permet pas davantage que la diffraction X, de déceler les atomes légers.

La diffraction des neutrons remédie à cet inconvénient, mais les difficultés et le coût de telles expériences sont grands de sorte qu'elles ne sont utilisées que pour localiser des atomes d'hydrogène dans les structures connues par ailleurs.

Aucun résultat de diffraction des neutrons n'est connu en ce qui concerne les molécules que nous avons étudiées.

La spectroscopie de micro-ondes permet de calculer les moments d'inertie qui mettent en jeu les distances internucléaires. Ses résultats ne sont donc pas identiques à ceux de la diffraction électronique qui localise le centre de gravité des nuages électroniques (424).

Pour l'état vibrationnel de plus basse énergie, et dans le cas d'une molécule diatomique, la probabilité de trouver les deux atomes séparés par une longueur donnée est maximale pour la distance d'équilibre, de plus, la courbe de répartition est symétrique par rapport à la position d'équilibre.

Il en résulte qu'une détermination expérimentale, qui porte sur un très grand nombre de molécules, conduit à la valeur moyenne de la distance interatomique et coïncide avec la distance d'équilibre.

Pour les niveaux vibrationnels plus élevés, la courbe donnant la répartition des molécules en fonction de la distance interatomique présente plusieurs maxima, et les maxima les plus importants se rapprochent des élongations maximales (425). Ainsi les valeurs déterminées expérimentalement ne coïncident avec la distance d'énergie potentielle minimale qu'à très basse température (426).

Les autres méthodes spectroscopiques (IR, Raman, UV, RMN), et la mesure de moments dipolaires renseignent sur la symétrie moléculaire et donnent des résultats qui sont numériquement liés aux paramètres purement structuraux d'une molécule par des relations empiriques.

En ce qui concerne l'énergie, on dispose de mesures de constantes d'équilibre et d'enthalpies de formation ou de combustion.
A partir de l'enthalpie de combustion du cyclohexane, on définit l'incrément énergétique :

$$\frac{\Delta H_c}{6} = 157{,}4 \text{ kcal}$$

représentant la participation d'un groupe méthylène.
On définit ensuite la contrainte de cycle, pour un cycle à n groupements $-CH_2-$ par :

$$n \left(\frac{\Delta H_c}{n} - 157{,}4\right) \quad (130\text{-}427)$$

D'autres fois, la contrainte est définie par rapport aux n-alcanes (3-428 à 431).
D'autres fois encore, on utilise des incréments de liaisons au lieu d'incréments de groupes (98-637).
Dans tous les cas, les données expérimentales (103 à 105) sont peu nombreuses.

L'étude de la cinétique et des produits de réactions stéréosélectives est aussi une source de renseignements qualitatifs.

Les résultats sont consignés dans l'ANNEXE A, ils comprennent :

- les coordonnées atomiques
- les angles de valence
- les angles dièdres
- les énergies partielles et totale.

La dernière décimale est toujours évaluée par excès.
Dans l'ANNEXE B, sont rassemblées les projections des molécules calculées, dans le plan yz.
Par la suite, nous comparons les résultats des calculs aux informations d'origine expérimentale.

CHAPITRE I

CYCLOHEXANES

RESUME :

Nous discutons les résultats de calculs des molécules de

- cyclohexane
- méthyl-cyclohexanes
- diméthyl-1,3 cyclohexanes
- tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane.

La méthode de WESTHEIMER paraît plus sûre pour le calcul des paramètres structuraux que pour celui des différences d'enthalpie.

1°/ Cyclohexane

A, B, figures 1 à 11

La numérotation est celle de la figure 18 (p. 64).
Nous avons réalisé deux types de calculs avec des nombres de variables différents. Les calculs à 12 variables correspondent à un programme dans lequel on impose un plan de symétrie. Dans les calculs à 30 variables, le programme n'impose pas de symétrie a priori.
Nous avons utilisé les longueurs de liaison déterminées par diffraction électronique par DAVIS et HASSEL (135).
Le tableau 13 rassemble les résultats d'études par diffraction électronique, et ceux de calculs antérieurs.

paramètres structuraux		mesures	calculs
longueurs de liaison (Å)	C — C	1,528 (135) 1,520 ± 0,003 (149)	
	C — H	1,104 (135) 1,113 ± 0,003 (149)	
angles (d°)	C — C — C	111,55 ± 0,015 (135-182) 111° 30' ± 35' (146) 111,05 ± 0,10 (149)	112,5 (12) 112,0 (13) 111,7 (14) 111,1 (17) 111,5 (24) 111,6 (130)
	C — C — H	109 (149)	109,5 (130)
	H — C — H	110 ± 4 (149)	107,3 (130) 110 (13) 108 (12)
dièdres (d°)	C — C — C — C	54,5 ± 0,4 (135) 55,9 ± 0,3 à 0,4 (149)	54,2 (14) 55,8 (17) 54,7 (24)

TABLEAU 13 : cyclohexane

Nos résultats ne s'éloignent pas de ceux des études antérieures en ce qui concerne la géométrie.

On remarque en comparant les figures (ANNEXE B), que les géométries, calculées à l'aide de fonctions d'interaction entre atomes non liés différentes, sont très voisines. On peut en conclure que la géométrie est un mauvais moyen de contrôler la validité d'un jeu de fonctions d'interaction à cause de son manque de sensibilité aux variations de ces fonctions.

Par ailleurs, nous avons dit les difficultés qu'il y avait à relier les différences d'énergie de contrainte entre conformères à des grandeurs expérimentalement accessibles, et donc, à sélectionner des paramètres de calcul satisfaisants selon des critères énergétiques.

Cependant, l'évaluation de la différence d'énergie stérique entre les conformations chaise et bateau nous a permis de faire un choix parmi ces jeux de fonctions (p. 43).

Nous retenons donc de préférence les résultats A, B, figures 2 - 5 et 8 - 11.

Toutefois, à cause de la rareté des critères énergétiques, nous accorderons plus de crédit aux résultats géométriques qui semblent invariants, qu'aux résultats énergétiques.

Tous les résultats montrent que les angles $H_{eq} - C - C$ sont plus grands que les angles $H_{ax} - C - C$, et que les dièdres $H_{eq} - C - C - H_{eq}$ sont supérieurs aux dièdres $H_{ax} - C - C - H_{eq}$.

Ce dernier fait est connu, il se manifeste expérimentalement en RMN par l'ordre des constantes de couplage, $J_{ae} > J_{ee}$, (on accepte ici l'hypothèse selon laquelle J dépend essentiellement de l'angle dièdre)(341-342-432 à 439).

GARBISCH et GRIFFITH (435) sur $C_6H_4D_8$, refroidi à - 103° C, et après une correction d'effet isotopique, mesurent :

$$J_{aa} = 13,12 \text{ Hz}$$

$$J_{ee} = 2,96 \text{ Hz}$$

$$J_{ae} = 3,65 \text{ Hz}$$

REMIJNSE, VAN BEKKUM et WEPSTER (440) donnent :

$$J_{ae} = 3,56 \text{ Hz}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau 14 les valeurs des constantes de couplage pour la géométrie de la figure A, B, 2, calculées à l'aide de diverses relations.

TABLEAU 14 : Constantes de couplage ^3J

	relations		références
A	$J = 8,5 \cos^2 \phi - 0,28$ Hz	$0° \leqslant \phi \leqslant 90°$	(441-442)
	$J = 9,5 \cos^2 \phi - 0,28$ Hz	$90° \leqslant \phi \leqslant 180°$	
B	$J = 11,3 \cos^2 \phi - 0,28$ Hz	$0° \leqslant \phi \leqslant 90°$	(146)
	$J = 12,4 \cos^2 \phi - 0,28$ Hz	$90° \leqslant \phi \leqslant 180°$	
C	$J = 4,22 - 0,5 \cos \phi + 4,5 \cos 2\phi$		(443)
D	$J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$		(443)
	$A \simeq 4,22 - 0,1 (\theta + \theta' - 220)$		
	$B \simeq - 0,5 - 0,05 (\theta + \theta' - 220)$		
	$C \simeq 4,5 - 0,12 (\theta + \theta' - 220)$		
E	$J = A (\cos^2 \phi + n \cos \phi)$		(436)
	$A = 13,13$		
	$n = 0$		
F	$J = A (\cos^2 \phi + n \cos \phi)$		(436)
	$A = 12,95$		
	$n = - 0,02$		
G	$J = 9,3 \cos^2 \phi + \cos \phi$	$0° \leqslant \phi \leqslant 90°$	(444)
	$J = 12,7 \cos^2 \phi + \cos \phi$	$90° \leqslant \phi \leqslant 180°$	

.../...

TABLEAU 14 (suite)

J_{aa}	J_{ee}	J_{ae}	relations	
9,03 Hz	1,63 Hz	2,50 Hz	A	KARPLUS et CONROY
11,87 Hz	2,26 Hz	3,42 Hz	B	WOHL
9,07 Hz	1,18 Hz	1,88 Hz	C	KARPLUS
8,90 Hz	1,14 Hz	1,81 Hz	D	KARPLUS
12,87 Hz	2,95 Hz	4,29 Hz	E	BARFIELD et GRANT
12,95 Hz	2,78 Hz	4,09 Hz	F	BARFIELD et GRANT
11,46 Hz	2,57 Hz	3,64 Hz	G	TEISSEIRE et coll.

Les relations de WOHL (146), et de TEISSEIRE, GALFRE, PLATTIER, CORBIER (444), conduisent au meilleur accord avec les résultats expérimentaux (435-440).

La relation de TEISSEIRE (444) est dérivée de l'expression de HECHT (445) :

$$J = A \cos^2 \phi + B \cos \phi + C$$

elle conduit, pour les résultats (A, B, fig. 1), à :

$$J_{aa} = 11,47 \text{ Hz}$$

$$J_{ee} = 2,40 \text{ Hz}$$

$$J_{ae} = 3,74 \text{ Hz}$$

Inversement, on peut déduire des valeurs angulaires que nous calculons (A, B, fig. 2), et des valeurs expérimentales de J (435), une relation de la forme :

$$J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$$

$$\boxed{J = 6,8 - 1,58 \cos \phi + 4,91 \cos 2\phi}$$

Le tableau 14 montre la diversité des résultats que l'on peut attendre de telles expressions.

Comme J dépend d'autres facteurs que l'angle dièdre, notamment les longueurs de liaison (446 à 451), les valeurs expérimentales des constantes de couplage ne peuvent apporter de précision supérieure à 1 ou 2° sur les angles dièdres.

On trouve pour $^2J_{HeqHax}$ - 12,6 Hz (452) et - 13,05 Hz (435-453).

La relation de GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (454 à 456) indique pour l'angle H - C - H, une valeur voisine de 109°. En admettant une variation linéaire entre 105 et 110°, on calcule 109,77° (^2J = - 12,6 Hz), et 109,38° (^2J = - 13,05 Hz) (457).

L'angle H - C - H que nous calculons, semble donc trop petit. Il est vrai que la validité de la relation de GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (454 à 456), en série cyclohexanique, est discutée (458 à 460).

Les protons méthyléniques axiaux présentent une résonance à 1,20 ppm, et les protons méthyléniques équatoriaux présentent une résonance à 1,68 ppm (461), soit une différence de déplacement chimique $\Delta\delta$ = 0,48 ppm.

On trouve aussi :

$\Delta\delta$ = 0,455 ppm (338)
0,462 ppm (462)
0,48 ppm (341-342-435-440-462-463)
0,474 ppm (452)

Le blindage des protons axiaux (340-464) a été attribué à l'anisotropie de la susceptibilité magnétique due aux liaisons C — C (465-466 p. 82-467).

De nombreuses anomalies (463-468) montrent que cette idée doit être acceptée avec prudence.

Une autre explication a été avancée (505). Elle fait appel à l'existence d'un courant de cycle, mettant en jeu les électrons σ, les protons équatoriaux se trouvent dans le plan moyen du cycle et subissent un effet de déblindage comparable du point de vue phénoménologique, à l'effet subi par les protons benzéniques.

Nous avons fait un calcul de la contribution du terme d'anisotropie au déplacement chimique des protons H_{17ax} et H_{18eq} (fig. 18), dans le cas du cyclohexane, pour les résultats (A, B, fig. 5).

Nous avons utilisé la relation de Mc CONNELL (469) et POPLE (470) (fig. 23) :

$$\sigma_{ppm} = \frac{\Delta\chi}{3\ NR^3}\ (1 - 3\cos^2\theta).10^6$$

$\Delta\chi$: différence entre la susceptibilité parallèle à l'axe, et la susceptibilité transversale, exprimées en cm^3/mole.

N : nombre d'AVOGADRO.

Cette expression a été corrigée pour les courtes distances (R < 3 Å).

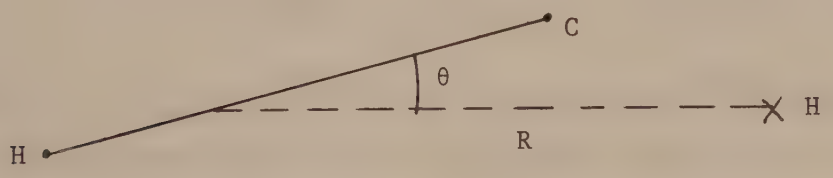
APSIMON et ses collaborateurs (471-472) proposent :

$$\sigma = \frac{\Delta\chi}{3\ NR^3}\ (1 - 3\cos^2\theta) + \frac{S^2}{NR^5}\left[-\frac{\chi_L + 2\chi_T}{2} + 5\ (\chi_L\cos^2\theta + \chi_T\sin^2\theta)\right.$$

$$\left. - \frac{35}{6}\ (\chi_L\cos^4\theta + \chi_T\sin^4\theta)\right]$$

S : demi-longueur du dipôle.

Figure 23



Le centre du dipôle C - C est situé au milieu de la liaison, celui du dipôle C - H est situé à une distance de C égale au rayon de covalence de C, que nous avons pris égal à 0,70 Å (89).

D'après MARTIN et MARTIN (473 p. 44), les valeurs les plus probables de $\Delta\chi$ sont, pour C - C, + 7.10^{-6} cm^3/mole (474) et pour C - H, + 4.10^{-6} cm^3/mole (475).

Nous avons utilisé les valeurs, S = 0,60 Å pour la liaison C - C, et S = 0,25 Å pour la liaison C - H (476-477), et un double jeu de susceptibilités magnétiques.

χ_L	$1,37.10^{-30}$	$3,15.10^{-30}$	liaison C - C
χ_T	$-\ 9,87.10^{-30}$	$-\ 10,83.10^{-30}$	
$\Delta\chi$	$11,24.10^{-30}$	$13,98.10^{-30}$	
χ_L	$-\ 1,37.10^{-30}$	$0,92.10^{-30}$	liaison C - H
χ_T	$-\ 8,90.10^{-30}$	$-\ 10,08.10^{-30}$	
$\Delta\chi$	$7,53.10^{-30}$	$11,00.10^{-30}$	
	(75-477)	(476-478)	

Nous calculons :

σ_{ax}	- 1,162	- 1,450
σ_{eq}	- 1,448	- 1,636
$\Delta\sigma$	0,285	0,186

CALCULS DES CONSTANTES D'ECRAN

χ est exprimé en cm^3/molécule.
σ est exprimé en ppm.

Il semble donc que l'anisotropie de susceptibilité magnétique due aux liaisons peut rendre partiellement compte des différences de déplacements chimiques, et du blindage des protons axiaux.
MULLER et PRITCHARD (479) mesurent la constante de couplage $J_{^{13}CH}$ = 123 Hz, et proposent une relation entre $J_{^{13}CH}$ et le caractère s de l'orbitale de liaison C - H :

$$J_{^{13}CH} = 500\ s \quad (479\text{-}480)$$

Ils proposent aussi une relation empirique entre $J_{13_{CH}}$ et la longueur de liaison C — H :

$$l_{CH} = 1,1597 - 4,17.10^{-4} J_{13_{CH}}$$

On en déduit, pour le cyclohexane :

$$l_{CH} = 1,1084 \text{ Å}$$

mais une telle précision est illusoire.
MIKHAILOV (165) propose :

$$l_{CH} = 1,127 - 0,132 s$$

on calcule alors :

$$l_{CH} = 1,095 \text{ Å}$$

En ce qui concerne les résultats énergétiques, on remarque que les poids respectifs des composantes énergétiques varient beaucoup selon les fonctions d'interaction utilisées.
Dans les calculs antérieurs, on relève :

$\Sigma W = - 0,27$ kcal, $W_b = 0,26$ kcal, $W_d = 0,39$ kcal, $W_{a\ (H...H)} = - 0,92$ kcal (24) et $W_b = W_d = 0,20$ kcal (17).

L'étude des conformations du cyclohexane nous a conduit à sélectionner un jeu de fonctions d'interaction C...C, C...H, H...H.
Nous constatons que la géométrie est peu sensible aux variations des fonctions d'interaction entre atomes non liés. Etant donné que les résultats énergétiques expérimentaux sont rares, et que leur relation avec l'énergie de contrainte comporte des inconnues ($\Delta S°$, ΔE_v), les résultats géométriques sont plus sûrs que les résultats énergétiques.
Dans le cas du cyclohexane, la géométrie que nous calculons est en bon accord avec les renseignements d'origine expérimentale.

TABLEAU 15 : Comparaison entre le cyclohexane et les méthyl-cyclohexanes.

	Me_{ax}-cyclohexane	Me_{eq}-cyclohexane	cyclohexane	nombre de variables
	A, B, figure 22	A, B, figure 20	A, B, figure 2	30
angles (d°) 2.1.6	112,25	111,03	111,70	
1.2.3 (moyen)	112,04	111,72	111,94	
7.2.1	111,45	110,60	109,88	
7.2.3	110,57	108,89	109,84	
8.2.1	108,42	110,32	109,32	
8.2.3	108,25	108,54	109,12	
17_{ax}.C.C (moyen)	111,90	108,17	109,45	
18_{eq}.C.C (moyen)	108,53	110,88	109,79	
17.1.18	103,22	107,57	106,49	
i (moyen)	47,31	49,42	47,78	
W_b (kcal)	0,955	0,570	0,239	
W_d (kcal)	0,615	0,223	0,348	
dièdres C - C - C - C (d°) (moyen)	53,51	54,84	54,45	
	A, B, figure 24	A, B, figure 18	A, B, figure 5	12
angles (d°) 2.1.6	110,18	110,64	111,91	
1.2.3	113,28	111,60	111,15	
7.2.1	110,58	109,65	109,90	
8.2.1	108,11	109,41	109,30	
17_{ax}.C.C	113,04	107,53	109,34	
18_{eq}.C.C	107,10	112,14	109,83	
17.1.18	105,92	106,52	106,94	
i	47,18	49,95	49,70	
W_b (kcal)	1,148	0,557	0,208	
W_d (kcal)	0,574	0,197	0,271	
dièdres C - C - C - C (d°) (moyen)	53,86	55,36	54,81	

2°/ Méthyl-cyclohexanes

A, B, figures 12 à 27

a - géométrie

1 - résultats des calculs

On remarque que les géométries sont encore très voisines quel que soit le jeu de fonctions d'interaction utilisé.

Du tableau 15, et de la comparaison des résultats (A, B, fig. 2, 20, 22) et (A, B, fig. 5, 18, 24), il ressort :

- que le terme W_b est plus grand dans les méthyl-cyclohexanes que dans le cyclohexane,
- que les deux termes W_b et W_d sont plus importants dans le conformère à méthyle axial, le cycle hexagonal y est donc plus déformé que dans le conformère à méthyle équatorial,
- il y a un aplatissement du cycle dans le conformère à méthyle axial, et un effet contraire dans le conformère à méthyle équatorial (angles i et angles dièdres).

Les angles C - C - C en - 2 et - 6 semblent plus grands que l'angle C - C - C en - 1, dans les calculs à 12 variables, et les liaisons $C_2 - H_7$ se rapprochent du plan 2.1.6, par rapport au cyclohexane.

Ces deux déformations n'apparaissent plus dans les calculs à 30 variables. On peut donc penser qu'il s'agit d'un artifice provenant de l'hypothèse de symétrie imposée aux groupements méthylènes en - 2 et - 6 (le plan H - C - H est bissecteur de l'angle C - C - C, et réciproquement).

En effet, dans les calculs à 30 variables, les angles $H - C_2 - C_1$ sont plus grands que les angles $H - C_2 - C_3$, le plan $H_7 - C_2 - H_8$ n'est pas bissecteur de l'angle $C_1 - C_2 - C_3$. Ceci est particulièrement vrai pour le conformère à méthyle équatorial.

Les angles H - C - C subissent un pincement sur la face opposée au substituant dans le conformère à méthyle axial.

Les angles $Me - C_1 - C$ sont supérieurs aux angles $H - C_1 - C$; cette déflexion des liaisons $Me - C_1$ est plus importante dans le conformère à méthyle axial. On peut la rapprocher de nombreuses observations en série cyclohexanique (152-181-183-426-481 à 488).

2 - résultats expérimentaux

PIERCE, NELSON et BEECHER (482-483), par exemple, ont comparé les structures des deux conformères du fluoro-cyclohexane, élucidées par micro-ondes.

	conformère axial	conformère équatorial
angles $C_2 - C_1 - C_6$	111° 42'	111° 22'
$H - C_1 - F$	107° 51'	109° 13'
$C - C_1 - F$	110° 0'	108° 39'
$C - C_1 - H$	109° 24'	109° 29'
dièdres $C - C - C - C$	54° 5'	55° 2'
(moyens) $H_{ax} - C - C - H_{ax}$	174° 5'	175° 2'
$H_{ax} - C - C - H_{eq}$	54° 5'	55° 2'
$H_{eq} - C - C - H_{eq}$	65° 55'	64° 58'

On remarque : - que l'angle $C - C_1 - C$ est plus ouvert dans le conformère axial (cft : résultats A, B, fig. 20-22)

- que la déflexion de la liaison $C_1 - F$ est plus importante dans le même conformère

- que le cycle hexagonal est plus aplati.

Sur le spectre de RMN du méthyl-cyclohexane (équatorial), DALLING et GRANT (461) situent la résonance des protons méthyléniques axiaux à 1,16 ppm, et celle des protons équatoriaux à 1,70 ppm.
Les mêmes auteurs, dans des conditions aussi voisines que possible, situent les résonances des protons du cyclohexane à 1,20 ppm et 1,68 ppm.
En admettant que la différence de déplacements chimiques des protons du cyclohexane et du méthyl-cyclohexane puisse être attribuée à un effet d'anisotropie magnétique due aux liaisons, on pourrait s'attendre à ce que les protons méthyléniques du méthyl-cyclohexane soient respectivement plus axiaux et plus équatoriaux que ceux du cyclohexane.

On calcule, pour les dièdres H_{eq} - C - C - C et H_{ax} - C - C - C, les valeurs suivantes, qui viennent appuyer cette hypothèse :

dièdres (moyens)	cyclohexane (A, B, fig. 2)	méthyl-cyclohexane (A, B, fig. 20)
H_{eq} - C - C - C	176,27°	177,71°
H_{ax} - C - C - H_{ax}	171,89°	174,04°

LAMBERT et KESKE (489) rapportent, entre les protons axiaux et équatoriaux, pour le deutéro-2,3,3,5,5 méthyl-1 cyclohexane, une différence de déplacements chimiques :

$$\Delta\delta = 0{,}75 \text{ ppm}$$

REMIJNSE, Van BEKKUM et WEPSTER (440) ont étudié le spectre de RMN du méthyl-cyclohexane à - 90° C, par l'intermédiaire de dérivés deutérés. Après une correction d'effet isotopique, ils proposent :

H_{1ax} δ = 1,31 ppm (1,48 ppm d'après DALLING et GRANT (461))
H_{2eq} δ = 1,68 ppm
H_{2ax} δ = 0,86 ppm
H_{3eq} δ = 1,71 ppm
H_{3ax} δ = 1,20 ppm
H_{4eq} δ = 1,66 ppm
H_{4ax} δ = 1,10 ppm

Pour le cyclohexane, les mêmes auteurs mesurent :

H_{ax} δ = 1,11 ppm
H_{eq} δ = 1,59 ppm

On observe donc un blindage des hydrogènes axiaux en α du méthyle équatorial (440-489).

On s'est interrogé pour savoir si cet effet devait être attribué à une distorsion géométrique du cycle.

REMIJNSE et ses collaborateurs (440) estiment que les différences entre les valeurs des angles du cyclohexane et du méthyl-cyclohexane ne dépassent pas 1°, et que l'explication du blindage des protons axiaux en α du méthyle n'est pas d'ordre géométrique.

BURKE et LAUTERBUR (490) invoquent un courant de cycle induit, mais aucune explication claire et universellement reconnue n'a été produite.
Les résultats de ces calculs viennent appuyer la thèse de REMIJNSE et de ses collaborateurs (440), il n'y a pas de grande déformation du cycle hexagonal du méthyl-cyclohexane, par rapport au cyclohexane.

On trouve pour $J_{^{13}CH}$, 124 Hz (491) et 127 ± 2 Hz (490).
Puisque $J_{^{13}CH}$ dépend linéairement du caractère s de l'orbitale de liaison C — H (479-492), sa valeur permet de calculer les angles d'orbitales (480).
Selon SHOOLERY (492) :

$J_{^{13}CH}$ = 120 Hz pour 25 % de caractère s, et

$J_{^{13}CH}$ = 170 Hz pour 33 % de caractère s.

On en déduit que les angles du méthyl-cyclohexane et du cyclohexane ne sont pas différents, les angles C - C - C et H - C - H étant respectivement un peu plus grands, et un peu plus petits que 109° 28'.

b - énergie

Les résultats énergétiques ont été discutés p. 46 à 52.

3°/ Diméthyl-1,3 cyclohexanes

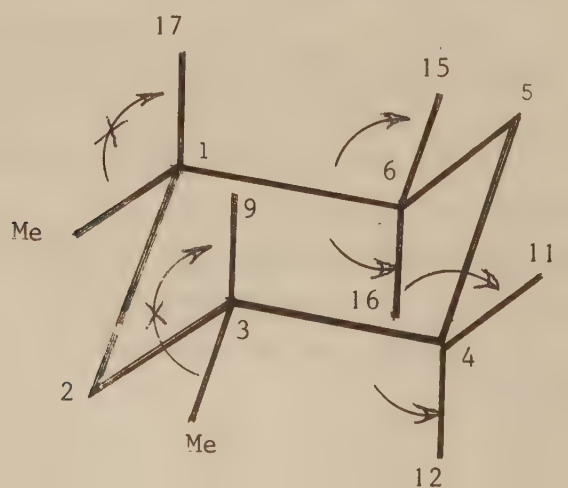
A, B, figures 28 à 32

a - géométrie

Pour les deux isomères, la symétrie du cycle carboné du cyclohexane est sensiblement conservée.

1 - résultats des calculs

On observe un effet de "boutoir" des méthyles, les angles 11-4-3, 12-4-3, 15-6-1, 16-6-1, sont respectivement plus grands que les angles 11-4-5, 12-4-5, 15-6-5 et 16-6-5 (isomère *cis*).



Il n'y a pas de pincement des liaisons axiales 1 — 17 et 3 — 9, sur l'isomère *cis*, les méthyles diéquatoriaux ne sont pas des substituants très volumineux de sorte qu'on n'observe pas de déformation importante du cycle hexacarboné liée à leur présence.
Enfin, dans tous les calculs, on observe sur l'isomère *trans*, un pincement de l'angle 6-5-4. Ceci pourrait être attribué à un léger effet Réflexe (voir p.242) provenant d'une répulsion $H_9 \ldots Me_{17}$.

2 - résultats expérimentaux (RMN)

BROWNSTEIN et MILLER (493) remarquent que les déplacements chimiques des protons méthyléniques ne sont que peu modifiés par la présence des substituants. Cependant, une étude à basse température de DALLING et GRANT (461) donne pour les protons en - 2, sur l'isomère *cis*, des déplacements chimiques :

H_{ax} δ = 0,52 ppm

H_{eq} δ = 1,58 ppm

Les déplacements chimiques des autres protons ne sont pas grandement perturbés par rapport à ceux du cyclohexane.
Selon BOOTH (494-495), le déplacement du proton axial en - 2 est 0,37 ppm. Ce proton est voisin de deux méthyles équatoriaux.
Or, en série cyclohexanique, on a remarqué qu'un méthyle équatorial provoque un blindage allant de 0,44 ppm (638) à 0,47 ppm (498-639), sur un proton vicinal axial. On prévoit donc un fort blindage du proton axial en - 2.
Pour un proton équatorial, un méthyle vicinal équatorial provoque un déplacement de 0,28 ppm (468) vers les champs forts. On prévoit donc aussi un blindage du proton équatorial en - 2.
Ce blindage est :

$$\Delta\delta = 0{,}10 \text{ ppm}$$

d'après DALLING et GRANT (461).
La moyenne des dièdres H_{eq} - C - C - C en - 4, - 5, et - 6, est 178,60°, dans nos calculs. En admettant que le déplacement chimique des autres protons méthyléniques équatoriaux n'est pas perturbé par la présence des substituants (440), on prévoit donc qu'il ne doit pas être très différent de celui des protons équatoriaux du cyclohexane. L'expérience, en effet, donne 1,67 ppm, pour le *cis* diméthyl-1,3 cyclohexane, et 1,68 ppm pour le cyclohexane (461-499).

MULLER et TOSCH (463) s'étonnent que la différence entre les déplacements chimiques des protons axial et équatorial en - 2, soit réduite, dans l'isomère *trans* par rapport à l'isomère *cis*. Ils envisagent l'hypothèse de déformations angulaires que nos calculs ne justifient pas.
Or, selon les observations de BOOTH (494-495), un méthyle axial provoque un déblindage de 0,20 ppm sur un proton vicinal axial (468), et un méthyle équatorial provoque un blindage allant de 0,44 ppm à 0,47 ppm (638-639).
Il en résulte que la résonance du proton axial en - 2 est moins déplacée vers les champs forts dans l'isomère *trans* que dans l'isomère *cis*.
Par ailleurs, le blindage provoqué par un méthyle axial sur un proton vicinal équatorial est de l'ordre de 0,4 ppm (468), on prévoit donc aussi un blindage du proton vicinal équatorial en - 2 supérieur dans l'isomère *trans* à ce qu'il est dans l'isomère *cis*.
Il n'est donc pas nécessaire d'envisager l'hypothèse de déformations angulaires pour justifier que la différence des déplacements chimiques des protons axial et équatorial, en - 2, soit réduite dans l'isomère *trans* par rapport à l'isomère *cis*.

4°/ Tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane

A, B, figures 33 à 35

Les résultats sont obtenus à l'aide d'un programme de calcul à 12 variables, imposant un plan de symétrie à la molécule et une symétrie locale aux groupements méthylènes (fig. 3 p.21).

a - géométrie

On constate l'aplatissement du cycle (B, fig. 36).
On retrouve l'ouverture de l'angle 3 - 4 - 5 (115° dans les calculs de WAEGELL, POUZET et OURISSON (6)), et le pincement de l'angle 2 - 1 - 6. Cependant, ce pincement est moins important que dans les résultats des calculs antérieurs (6) où on trouvait 105° 42' et 107° 10'.
Les résultats obtenus pour les méthyl- et diméthyl- cyclohexanes avec 30 variables, laissent penser que ce pincement pourrait être exagéré par les hypothèses de symétrie imposées, ici, aux groupements méthylènes en - 2 et - 6.
Les liaisons axiales $C_3 - Me_9$ et $C_5 - Me_{13}$ s'écartent l'une de l'autre.
Les liaisons $C_2 - H_7$ et $C_6 - H_{17}$ sont plus équatoriales que dans le cyclohexane, mais ce pourrait être encore un effet de la symétrie imposée aux groupes méthylènes.

L'ensemble de ces déformations est connu sous le nom d'Effet Réflexe (6-80) (B, fig. 37) (voir p. 242).

b - résultats expérimentaux

FRIEBOLIN et ses collaborateurs (500) situent à 1,07 ppm le déplacement chimique du proton axial en - 4. Cette observation est en accord avec les résultats de différents travaux sur l'effet des substituants méthyles dans un cycle (440-489-498), et, ici encore, n'a pas de signification purement géométrique (440).
On peut noter comme une conséquence de l'effet Réflexe que l'inversion du cycle n'exige que 9,6 kcal, elle est donc plus facile que dans le cyclohexane (fig. 12) (501-502).

Nous avons calculé quelques conformations du cyclohexane et de dérivés méthylés dans le but de vérifier la validité des paramètres choisis.
Ces calculs confirment les hypothèses selon lesquelles, il n'y a pas de déformations importantes du cycle dans les méthyl- et diméthyl- cyclohexanes.
Depuis que ce travail a été réalisé, TRIBBLE, MILLER et ALLINGER (645) ont effectué des calculs de constantes d'écran qui conduisent aux mêmes conclusions, en ce qui concerne la géométrie du cycle hexacarboné pour les dérivés méthylés.

On pourrait évaluer des barrières d'inversion, l'énergie de conformations croisées, etc...
ELIEL (503), FELTKAMP et FRANKLIN (504) ont rassemblé de nombreux résultats expérimentaux, grâce auxquels, ce travail pourrait être perfectionné.

CHAPITRE II

BICYCLO (2.2.2) OCTANE

RESUME :

Nous discutons la symétrie du bicyclo (2.2.2) octane, à l'aide de trois programmes de calcul. Cette étude nous donne l'occasion, d'une part, de préciser le dégré d'incertitude de la méthode de recherche du minimum, et d'autre part, de contrôler si les "poids" respectifs des énergies partielles, W_a et W_d, obtenus avec les paramètres de calcul sélectionnés dans la première partie de cette étude, sont satisfaisants.

1°/ But de cette étude

On sait que les avis sont partagés, dans la littérature, au sujet de la symétrie du bicyclo (2.2.2) octane.

- Dans l'hypothèse d'une symétrie D_{3h} (fig. 24), la molécule possède un axe principal d'ordre 3, passant par les carbones 1 et 4.
Les carbones 1.2.3.4, 4.5.6.1 et 4.7.8.1, sont respectivement coplanaires.
Il y a trois axes d'ordre 2, perpendiculaires à l'axe principal, dans chacun des plans 1.2.3.4, 4.5.6.1 et 4.7.8.1, et un plan de symétrie contenant ces trois axes.
Les dièdres 1 - 2 - 3 - 4, 4 - 5 - 6 - 1 et 4 - 7 - 8 - 1 sont nuls, l'énergie stérique de torsion est maximale.
- Dans l'hypothèse d'une symétrie D_3, les atomes 1.2.3.4, 4.5.6.1 et 4.7.8.1, ne sont pas coplanaires ; il n'y a pas de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe principal, les dièdres cités ne sont pas nuls.
L'énergie de torsion diminue, mais l'énergie d'interaction entre atomes non liés, tels que $H_{10}...H_{14}$, est accrue.

La symétrie, D_3 ou D_{3h}, apparaît comme le résultat d'une compétition entre les termes W_d et W_a.
Cette molécule est donc un moyen de choix pour contrôler si les "poids" attribués aux termes, W_d et W_a, par les paramètres de calcul que nous avons choisis, sont raisonnables.

- Mc FARLANE et ROSS (506), d'après le spectre vibro-rotationnel, ERMER et DUNITZ (507-508), d'après l'analyse cristallographique du dicarboxyl-1,4 bicyclo (2.2.2) octane, NETHERCOT et JAVAN (509), d'après l'étude des chloro-1, et bromo-1 bicyclo (2.2.2) octanes par micro-ondes, estiment que la molécule a la symétrie D_{3h}.
- TURNER, WEADOR et WINKLER (510), d'après des données thermochimiques, CAMERON, FERGUSON et MORRIS (511), par cristallographie aux rayons X, et YOKOZEKI, KUCHITSU et MORINO (512), par diffraction électronique en phase vapeur, concluent que la symétrie est D_3.

ERMER et DUNITZ (508) et, NETHERCOT et JAVAN (509), n'excluent pas la possibilité d'un double minimum, inférieur de 42 cal à l'énergie de la géométrie D_{3h} pour les premiers (508), l'angle dièdre étant compris entre + 4° et - 4° pour les seconds (509) (fig. 24).

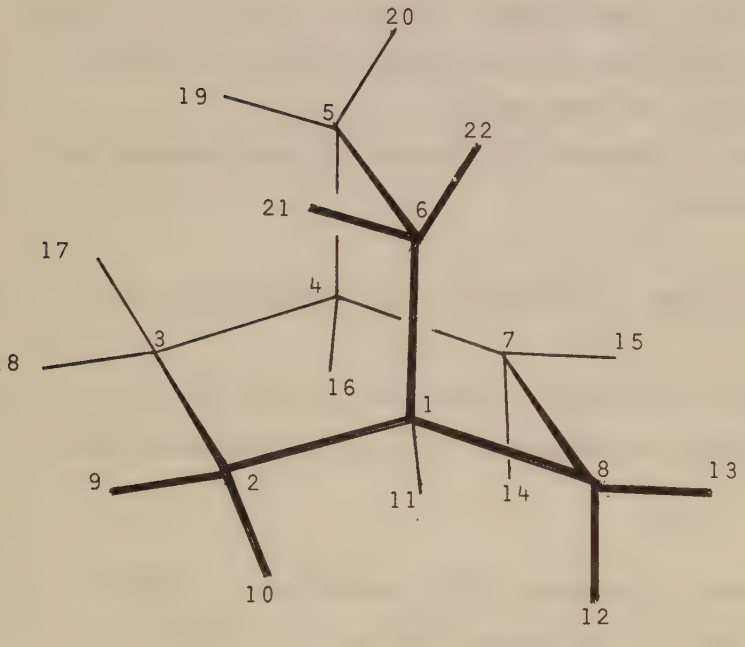
Certes, les méthodes utilisées, les susbtrats et leur état physique, sont différents.

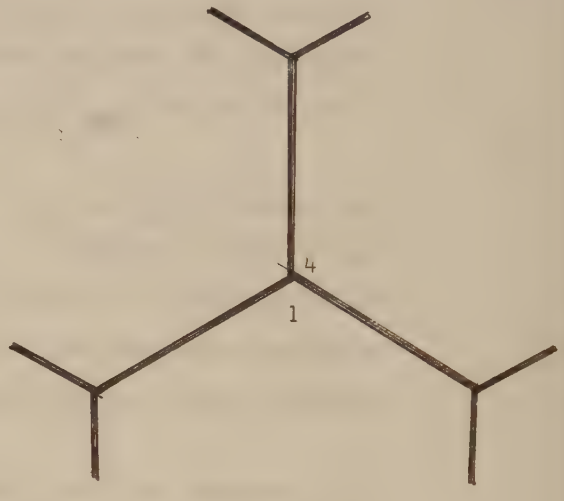
La méthode de WESTHEIMER ne tient compte d'aucune contrainte intermoléculaire, ses résultats ne peuvent être comparés qu'aux conclusions des études en phase non condensée. Avec cette restriction, il semble que le calcul doive conduire à une conformation privilégiée de symétrie D_3.

Des calculs ont été faits :

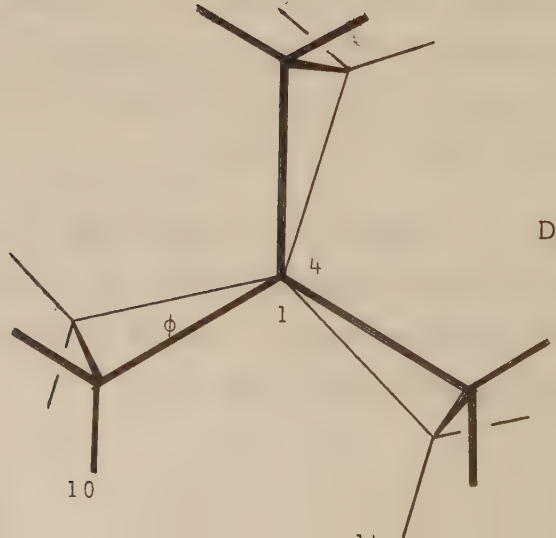
- par HENDRICKSON (513) qui conclue que la molécule appartient au groupe de symétrie D_3, le dièdre ϕ étant très petit, et
- par GLEICHER et Von SCHLEYER (25), et ALLINGER et ses collaborateurs (91) qui calculent une structure de symétrie D_{3h}.

Figure 24





D_3



D_{3h}

2°/ Résultats des calculs

- Lorsqu'on n'impose aucune symétrie, il faut 37 variables, dont 36 angles de liaison et le dièdre 1 - 2 - 3 - 4, pour décrire la molécule.

- Lorsqu'on impose la symétrie D_3, il faut 8 variables.

- Il suffit de 3 variables indépendantes, lorsqu'on impose la symétrie D_{3h}.

Nous avons établi, avec les mêmes paramètres de calcul, trois programmes correspondant à ces trois cas :

a - La conformation privilégiée doit appartenir au groupe de symétrie auquel correspond le programme de calcul conduisant à l'énergie minimale.

b - Par le programme de calcul à 37 variables, on doit retrouver, soit les résultats obtenus avec l'un des deux autres (énergie minimale), soit une énergie inférieure, dans l'hypothèse où la conformation privilégiée n'appartiendrait ni au groupe de symétrie D_3, ni au groupe de symétrie D_{3h}.

Les résultats sont dans le tableau 16 :

- La conformation privilégiée appartient au groupe de symétrie D_3.

- Mais l'intérêt de ces résultats réside principalement dans le jugement qu'on peut porter sur la méthode de calcul.

Compte tenu de la remarque b, et puisqu'on obtient :

$$\Sigma W_{37v} > \Sigma W_{8v}$$

on peut conclure que la précision obtenue sur le minimum énergétique décroit quand le nombre de variables augmente.

Or, dans le calcul à 37 variables, la différence des valeurs numériques prises par W, aux deux avant-derniers pas, est 10^{-3} kcal, et nous avons convenu (p. 78) de choisir cette différence pour caractériser la précision du résultat. Cependant, les résultats du tableau 16 montrent que :

$$\Sigma W_{37v} - \Sigma W_{8v} = 0{,}169 \text{ kcal}$$

c'est-à-dire que l'incertitude absolue sur ΣW_{37v} est supérieure ou égale à 0,169 kcal.

De même, la différence des valeurs numériques prises par le dièdre ϕ,

aux deux avant-derniers pas précédant l'inversion de signe de la dérivée partielle, est 10^{-3} degré, dans le calcul à 37 variables, et 10^{-6} degré, dans le calcul à 8 variables ; or, on calcule $\phi = 0,29°$ dans un cas, et $\phi = 0,60°$ dans l'autre.

Ceci n'est pas contradictoire, car la différence des valeurs numériques prises par l'énergie aux deux avant-derniers pas, ne serait effectivement égale à l'incertitude absolue sur ΣW que si toutes les dérivées partielles correspondant aux variables, changeaient de signe au dernier pas. Bien que celles-ci soient toujours très petites, dans aucun calcul, nous n'avons observé qu'elles s'inversaient simultanément.

	37 variables A, B, fig. 38	8 variables D_3 A, B, fig. 40[3]	3 variables D_{3h} A, B, fig. 39
angles C - C - C			
- en 2, 3, 5, 6, 7, 8	110,07°	109,51°	109,47°
- en 1, 4	108,46°	109,47°	109,47°
angles C - C - H			
$H_9 - C_2 - C_3$	109,68°	110,15°	110,09°
$H_9 - C_2 - C_1$	109,60°	110,08°	110,07°
$H_{10} - C_2 - C_3$	109,64°	110,16°	110,09°
$H_{10} - C_2 - C_1$	109,61°	110,09°	110,07°
angles H - C - H	108,13°	106,70°	107,02°
dièdre 1 - 2 - 3 - 4 (ϕ)	0,29°	0,60°	0°
W_a	1,633 kcal	1,450 kcal	1,502 kcal
W_b	1,783 kcal	1,694 kcal	1,767 kcal
W_d	8,300 kcal	8,402 kcal	8,520 kcal
ΣW	11,715 kcal	11,546 kcal	11,789 kcal

TABLEAU 16 : Conformation du bicyclo (2.2.2) octane.

$^2J_{HH}$ est de - 13,6 Hz à - 13,8 Hz (514), la relation de GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (454) indique pour l'angle H - C - H, une valeur voisine de 108°.

- Etant donné que la précision croît quand le nombre de variables décroit, l'énergie de la conformation D_{3h} est probablement mieux localisée (3 variables), que celle de la conformation D_3 (8 variables). La différence d'énergie entre les deux conformations est donc au moins égale à 0,243 kcal, en faveur de la conformation D_3.

3°/ Discussion

Si les molécules obéissent à une répartition statistique autour des deux minima (dièdre $\phi = \pm 0,60°$), la population de conformation D_{3h}, dont l'énergie s'élève à 243 cal au-dessus de l'énergie minimale, est relativement importante. La plupart des études par les méthodes physiques usuelles doivent donc aboutir à une symétrie moyenne D_{3h}.

Dans l'étude de YOKOZEKI, KUCHITSU et MORINO (512), le substrat est le bicyclo (2.2.2) octane lui-même, en phase vapeur. Le dièdre ϕ est estimé à $12,0° \pm 1,5°$, et la hauteur de la barrière de potentiel (symétrie D_{3h}) est de 75 à 100 cal.

Ces auteurs (512) font les hypothèses suivantes :

- Toutes les longueurs de liaison, C — C d'une part, et C — H d'autre part, sont égales,
- La symétrie locale des groupes - CH_2- est telle que les plans H - C - H et C - C - C sont perpendiculaires, le plan H - C - H étant bissecteur de l'angle C - C - C et réciproquement.

De nombreuses études, par diffraction électronique ou rayons X, ont montré que la longueur de liaison entre deux carbones varie avec le nombre des liaisons C — C adjacentes, et qu'une liaison C — H en tête de pont est, en général, plus courte qu'une liaison C — H dans un groupe méthylène (166-167-507-508).

Dans le cas d'une conformation de symétrie D_3, les atomes d'hydrogène ne subissent pas les mêmes contraintes, les angles H - C - C ne sont pas égaux, et la différence entre les angles H - C - C est fonction de ϕ.

En conclusion, et avec ces remarques, les résultats auxquels conduisent nos paramètres de calcul sont en bon accord avec ceux de l'expérience.

CHAPITRE III

CYCLOHEXANONES

RESUME :

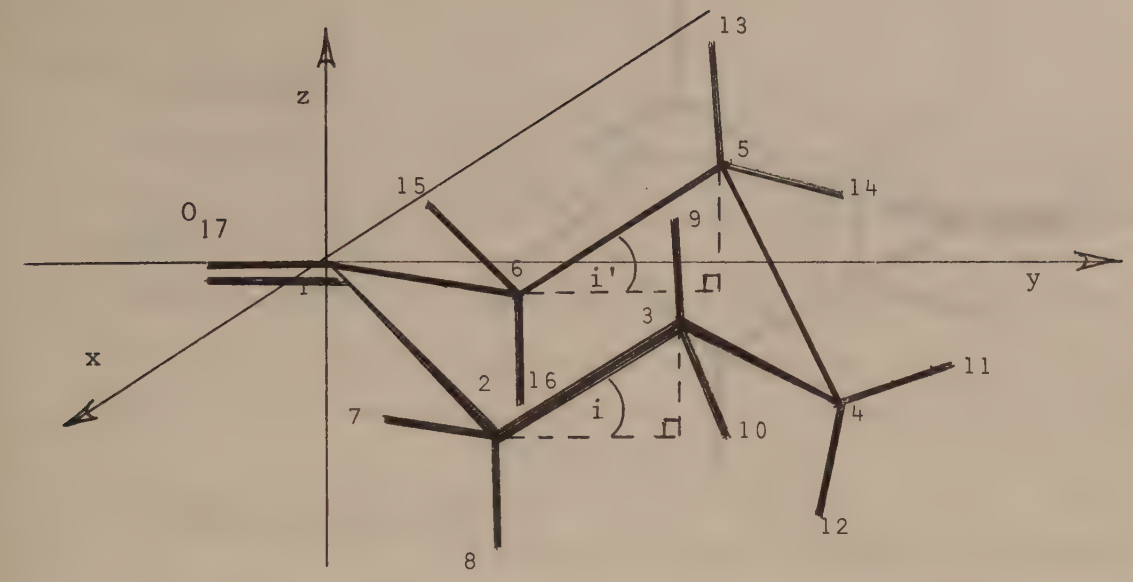
Nous proposons un processus "pseudorotationnel" pour les cyclohexanones.

Nous discutons les résultats du calcul de diverses conformations des cyclohexanones et tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanones, α bromées et αα' dibromées. Ces résultats sont confrontés aux résultats expérimentaux :

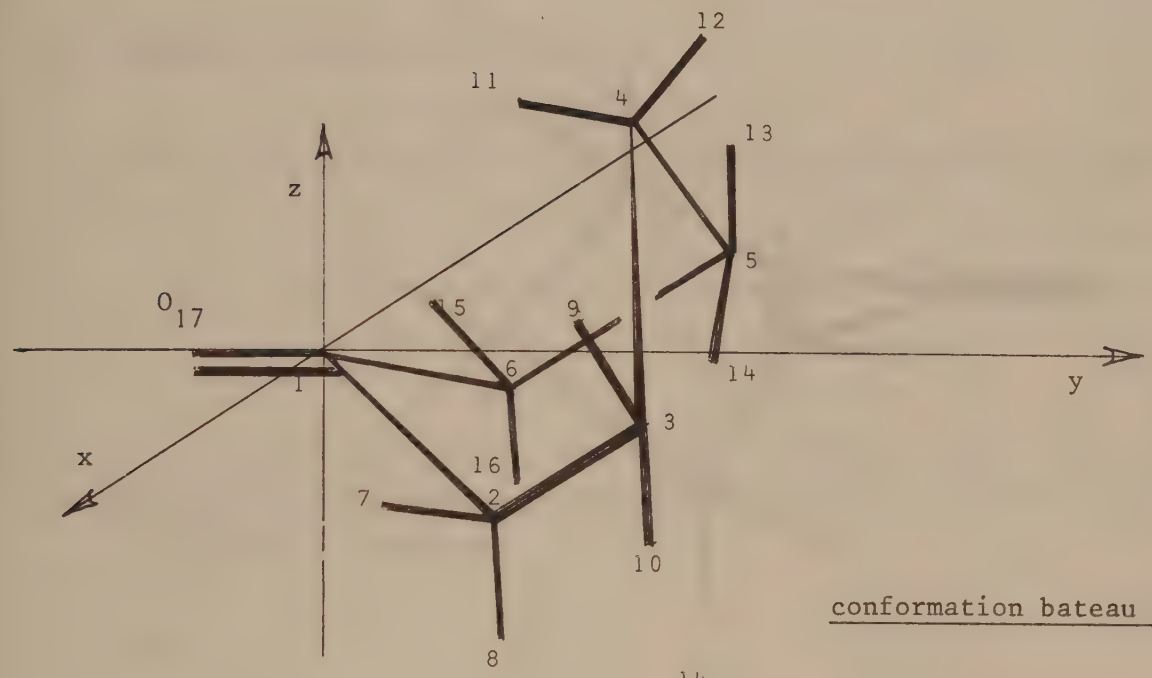
- directement structuraux (rayons X, micro-ondes),
- spectroscopiques (IR, UV, RMN),
- se rapportant aux moments dipolaires,
- concernant les équilibres conformationnels,
- ou concernant la réactivité.

Nous discutons l'usage d'extrapoler des résultats expérimentaux, obtenus sur des tertiobutyl-4 cyclohexanones, aux cyclohexanones.

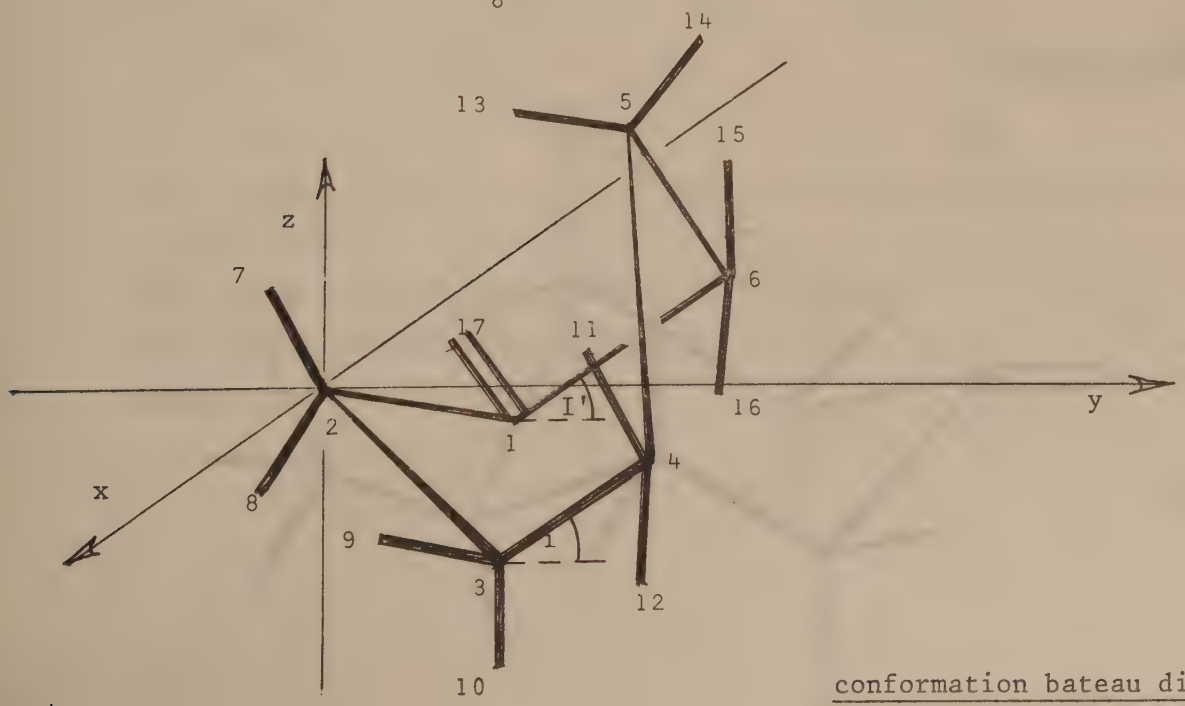
Figure 25



conformation chaise

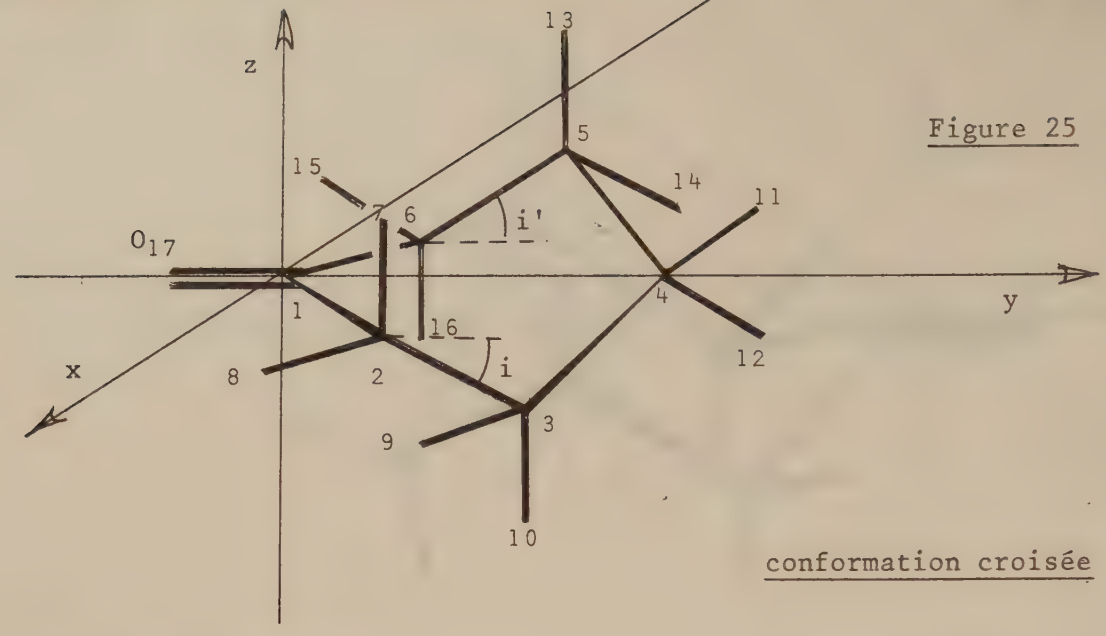


conformation bateau symétrique

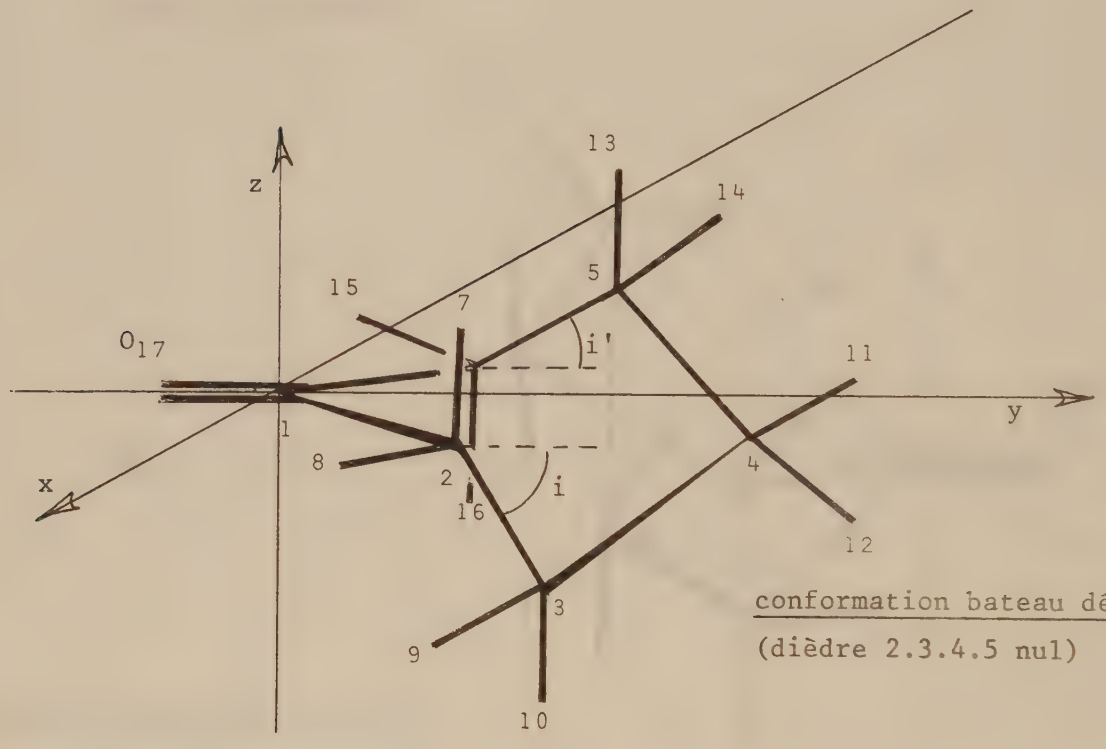


conformation bateau dissymétrique

Figure 25 (suite)

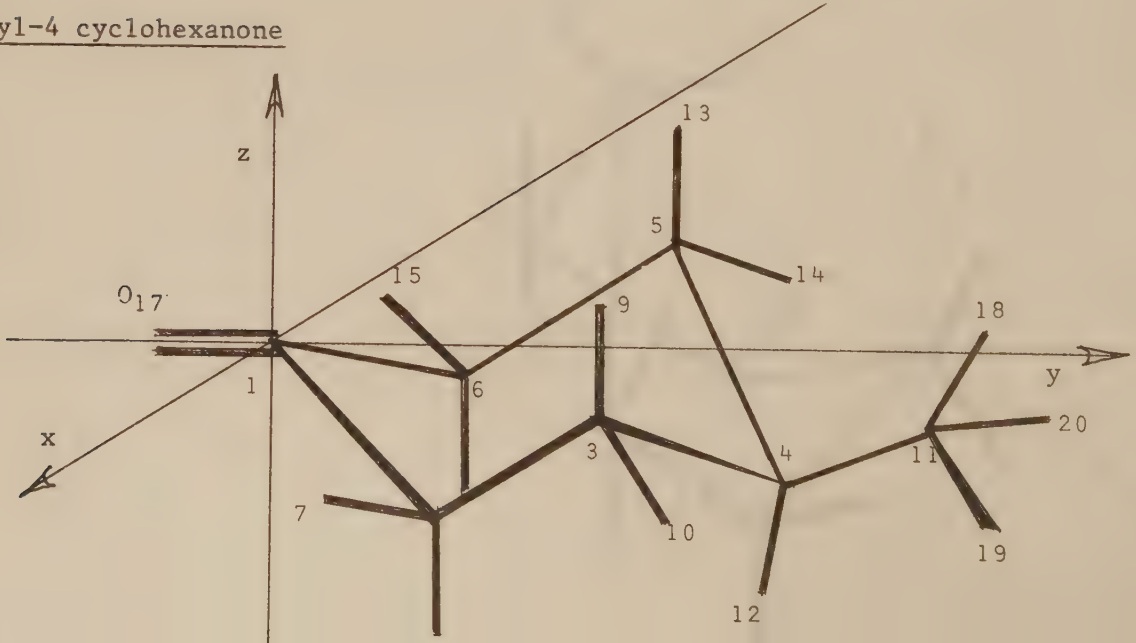


conformation croisée



conformation bateau déformé
(dièdre 2.3.4.5 nul)

tertiobutyl-4 cyclohexanone



La numérotation est celle de la figure 25.

Les calculs à 10 variables correspondent à un programme dans lequel on impose un plan de symétrie a priori, et une symétrie locale aux groupements méthylènes.

Dans les calculs à 27 variables, on n'impose pas de symétrie.

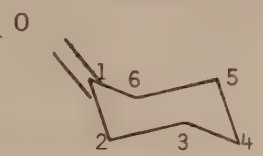
- Nous avons envisagé différentes conformations des cyclohexanones.
- Nous avons, ensuite, cherché des articulations entre ces conformations :
  - inversion chaise - chaise
  - version chaise - bateau
  - pseudorotation des conformations flexibles,

puis, une relation d'ensemble entre ces processus, avant d'étudier des cyclohexanones diversement substituées.

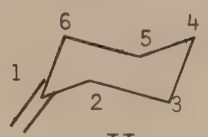
1°/ Quelques conformations (640 à 642)

a - conformations chaise

- En l'absence de substituant, les conformations chaise sont identiques.

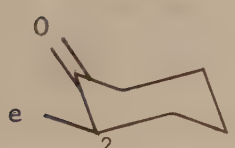


I_a

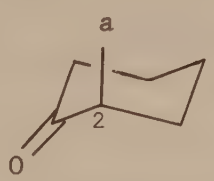


II_a

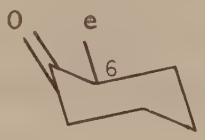
- En présence d'un substituant en α du carbonyle, en - 2 ou en - 6, axial ou équatorial, il y a deux conformations d'énergie distincte, I_a et II_a par exemple :



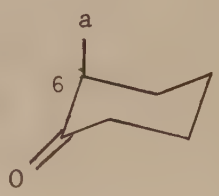
I_a



II_a



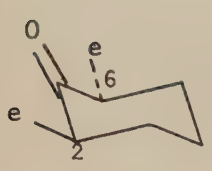
III_a



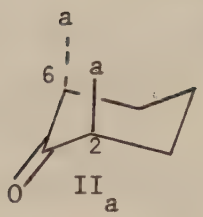
IV_a

Les couples I_a - III_a et II_a - IV_a sont constitués de molécules chirales de même énergie.

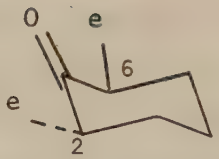
- En présence de deux substituants distincts en αα' du carbonyle, il n'y a que quatre conformations d'énergie distincte, I_a, II_a, V_a et VI_a par exemple :



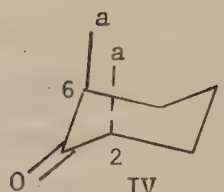
I_a



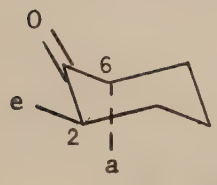
II_a



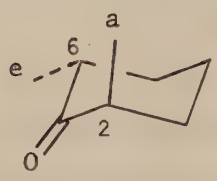
III_a



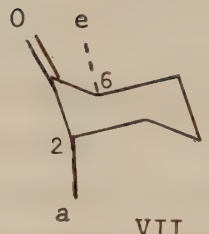
IV_a



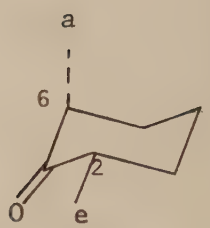
V_a



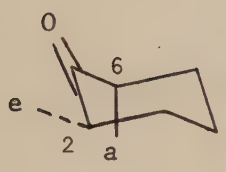
VI_a



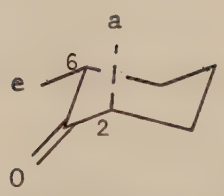
VII_a



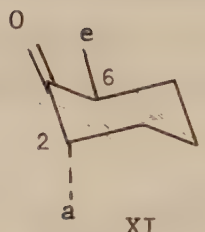
$VIII_a$



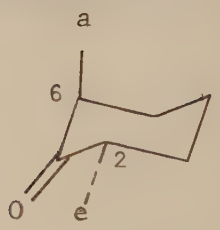
IX_a



X_a



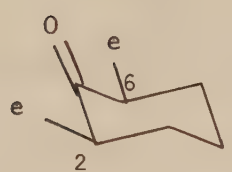
XI_a



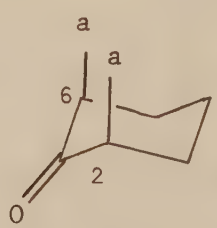
XII_a

Les couples I_a - III_a, II_a - IV_a, V_a - XI_a, VI_a - XII_a, VII_a - IX_a, $VIII_a$ - X_a, sont constitués de molécules chirales de même énergie, de plus, V_a et X_a, $VIII_a$ et XI_a, VI_a et IX_a, VII_a et XII_a, sont superposables.

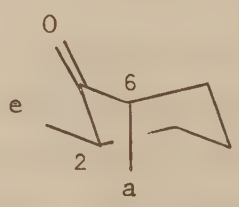
- En présence de deux substituants identiques en αα' du carbonyle, il y a trois conformations d'énergie distincte, I_a, II_a et V_a par exemple, car V_a et VI_a sont alors énantiomères.



I_a



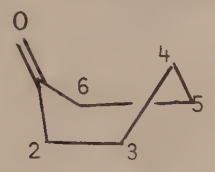
II_a



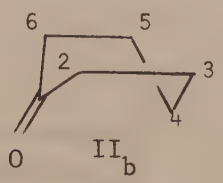
V_a

b - conformations bateau symétrique

- En l'absence de substituant, les conformations bateau sont identiques.

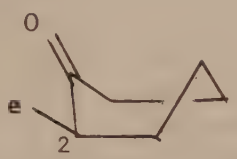


I_b

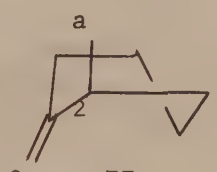


II_b

- En présence d'un substituant en α du carbonyle, il y a deux conformations d'énergie distincte, I_b et II_b par exemple :



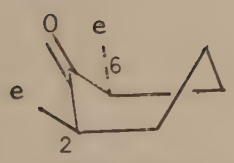
I_b



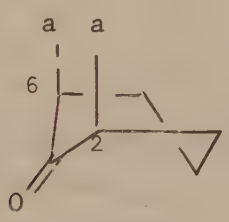
II_b

- En présence de deux substituants distincts en αα' du carbonyle, il y a quatre conformations d'énergie distincte :

isomère *cis*

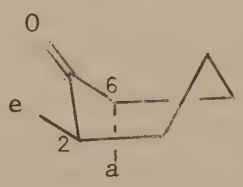


I_b

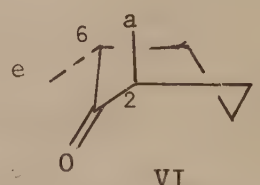


II_b

isomère *trans*



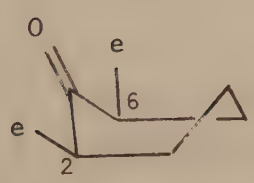
V_b



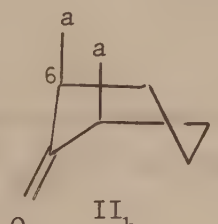
VI_b

- En présence de deux substituants identiques en αα' du carbonyle, il n'y a que trois conformations d'énergie distincte :

isomère *cis*

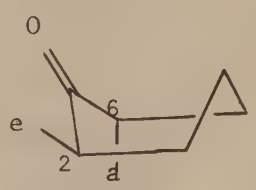


I_b



II_b

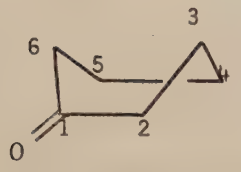
isomère *trans*



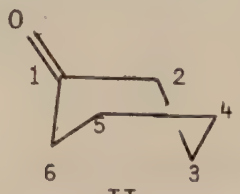
V_b

c - conformations bateau dissymétrique

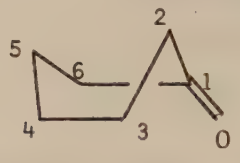
- En l'absence de substituant, les conformations bateau dissymétrique ont même énergie.



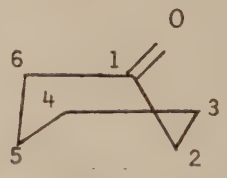
I_c



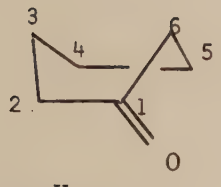
II_c



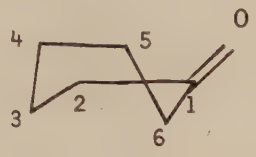
III_c



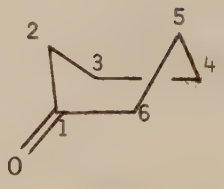
IV_c



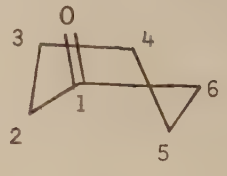
V_c



VI_c

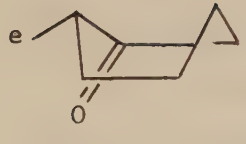


VII_c

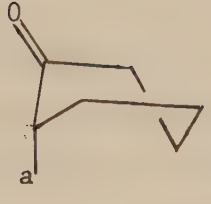


$VIII_c$

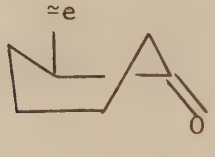
- En présence d'un substituant en α du carbonyle, il y a quatre conformations d'énergie distincte :



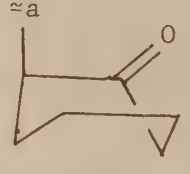
I_c



II_c



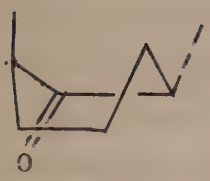
III_c



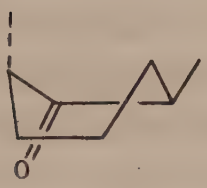
IV_c

- En présence de deux substituants distincts en αα' du carbonyle, il y a huit conformations d'énergie distincte :

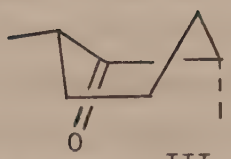
isomère *cis*



I_c



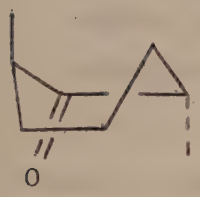
II_c



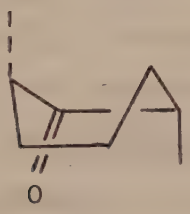
III_c

IV_c

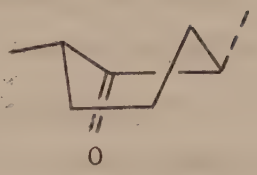
isomère *trans*



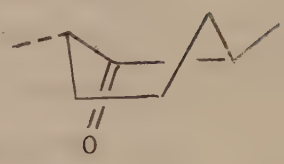
V_c



VI_c



VII_c

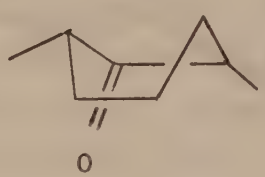


$VIII_c$

- En présence de deux substituants identiques en αα' du carbonyle, il n'y a que quatre conformations d'énergie distincte :

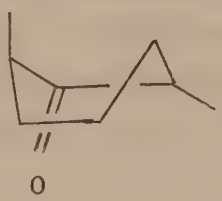
isomère *cis*

I_c

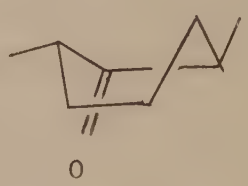


III_c

isomère *trans*



V_c



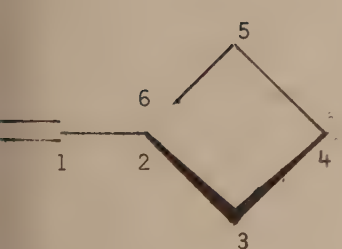
VII_c

d - conformations croisées

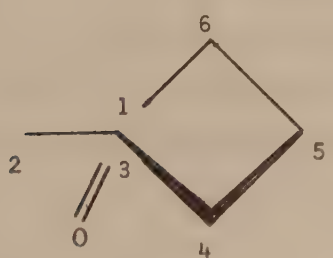
On envisage les conformations I_d, II_d, III_d, ainsi que les conformations symétriques par rapport à un plan.

- En l'absence de substituant, il n'y a que trois conformations croisées d'énergie distincte.

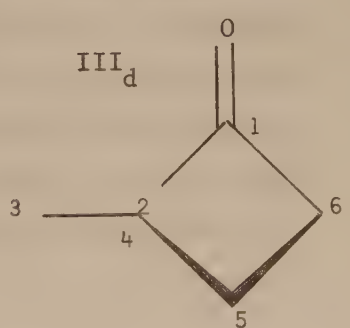
I_d



II_d



III_d

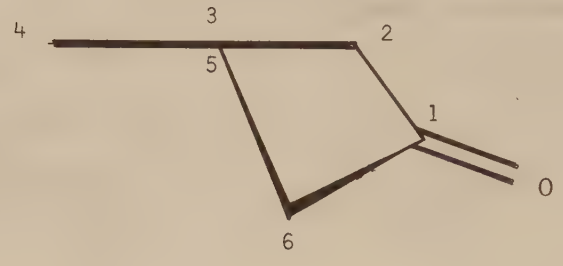


- En présence d'un substituant en α du carbonyle, ce dernier peut occuper quatre positions distinctes (en - 2 ou en - 6, axial ou équatorial), il en résulte quatre structures dérivées de la conformation I_d (deux à deux symétriques par rapport à un plan), quatre structures d'énergie distincte dérivées de la conformation II_d, et quatre structure dérivées de la conformation III_d.
- En présence de deux substituants identiques en αα' du carbonyle, on reconnait, à partir de chaque conformation I, II et III, deux conformations *cis* dissubstituées et deux conformations *trans* dissubstituées.

e - <u>conformations "bateau déformé"</u>

Nous avons envisagé des conformations dans lesquelles un dièdre est maintenu nul

(dièdre 2 - 3 - 4 - 5 nul)



Pour les conformations chaise et croisée I_d, les dérivées partielles de l'énergie sont nulles ou très petites, et les dérivées secondes positives. Il s'agit donc de conformations privilégiées, correspondant à un "puits" d'énergie.

Pour les représentations bateau dissymétrique, certaines dérivées secondes sont négatives, l'énergie calculée correspond donc à un maximum pour les variables correspondantes, et à un minimum pour les autres.

Nous pensons qu'il s'agit d'un état de transition ou "col" énergétique.

Bien que nous n'ayons pas calculé les dérivées secondes pour la conformation bateau symétrique, nous pensons qu'il s'agit d'un cas particulier de conformation bateau, et nous l'assimilons aussi à un "col" d'énergie.

2°/ Relations entre ces conformations

Nous avons admis, selon l'hypothèse d'ALLINGER et de ses collaborateurs (47), qu'il n'y avait jamais plus de quatre carbones coplanaires. Ce n'est pas l'hypothèse de BUCOURT et HAINAUT (14), qui considèrent des conformations dans lesquelles, deux dièdres C - C - C - C sont simultanément nuls.

HENDRICKSON (8) fait aussi l'hypothèse qu'il n'y a jamais plus de quatre carbones coplanaires au cours de l'inversion du cyclohexane.

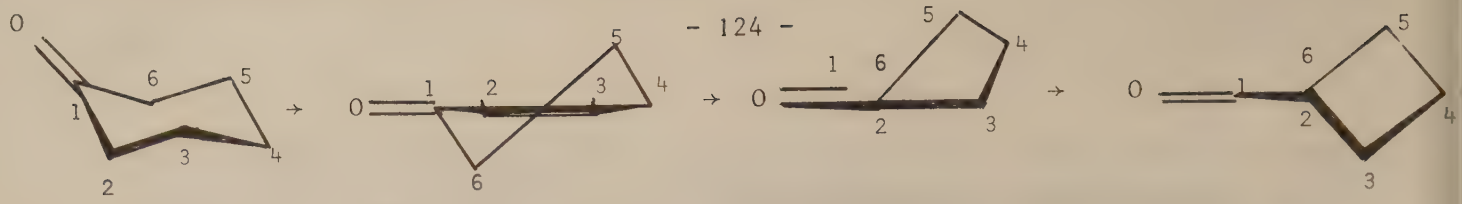
A cette hypothèse, CHRISTIANSEN (515) a fait les objections suivantes :

- La symétrie du cyclohexane chaise est si grande que le passage par une conformation aussi dissymétrique que cette demi-chaise, est improbable,
- Il n'est pas possible de fermer le cycle avec cette hypothèse,
- Cette conformation dissymétrique devrait apparaître dans le spectre de RMN.

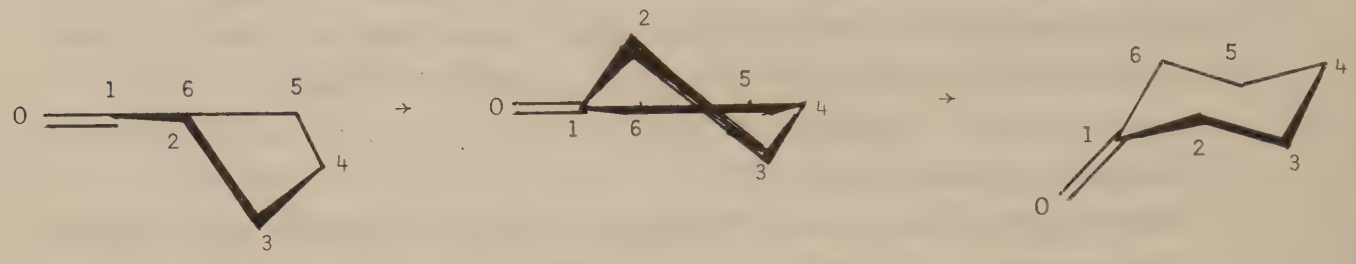
HENDRICKSON et PITZER (516) ont développé, en réponse, les arguments suivants qui sont valables dans le cas des cyclohexanones :

- au cours des mouvements vibro-rotationnels, la conformation chaise de haute symétrie est constamment déformée en conformations dissymétriques,
- une déformation des angles permet facilement au cycle, de se fermer dans une conformation demi-chaise,
- le nombre de molécules, présentes à un moment donné en conformation dissymétrique, est très petit devant celui des molécules en conformation chaise, le spectre de RMN correspond à la symétrie la plus probable. On peut seulement connaître la hauteur de la barrière d'inversion, les résultats expérimentaux pour le cyclohexane sont en bon accord avec le calcul.

a - on peut effectuer l'inversion d'une conformation chaise en l'autre par la succession d'étapes suivantes :

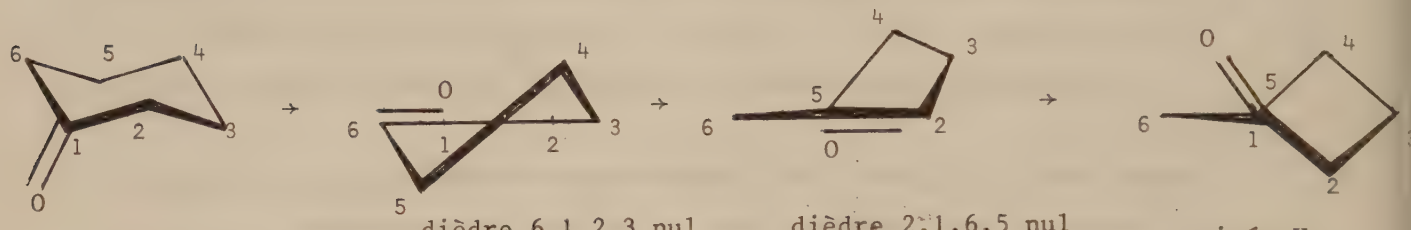


I_a — dièdre 1.2.3.4 nul A — dièdre 6.1.2.3 nul B — croisée C

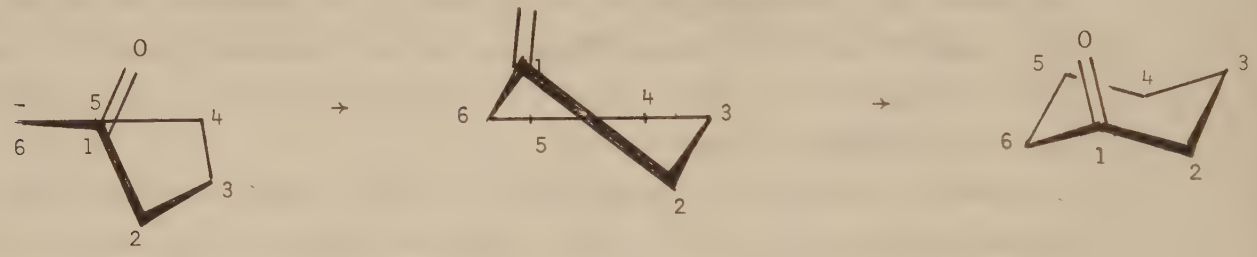


dièdre 2.1.6.5 nul D — dièdre 1.6.5.4 nul E — II_a

ou bien :

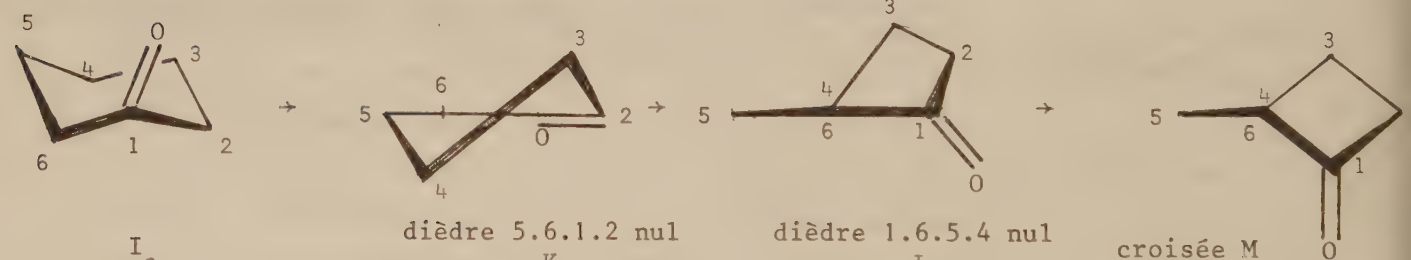


II_a — dièdre 6.1.2.3 nul F — dièdre 2.1.6.5 nul G — croisée H

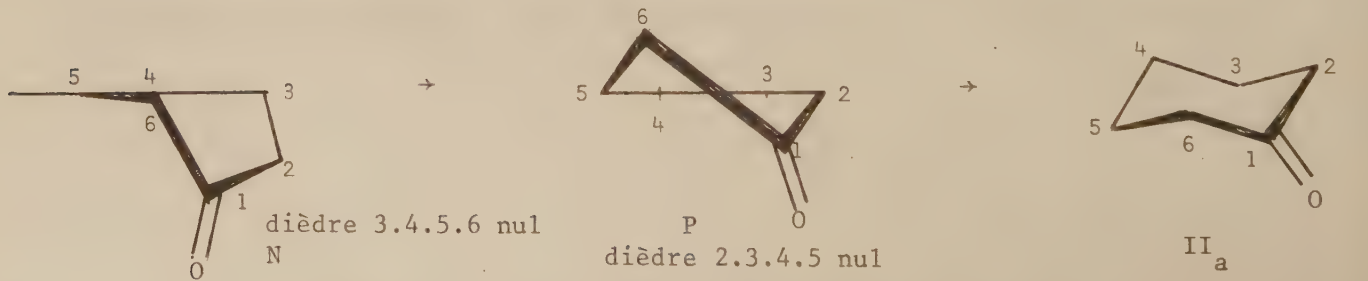


dièdre 1.6.5.4 nul O — dièdre 3.4.5.6 nul J — I_a

ou bien :



I_a — dièdre 5.6.1.2 nul K — dièdre 1.6.5.4 nul L — croisée M



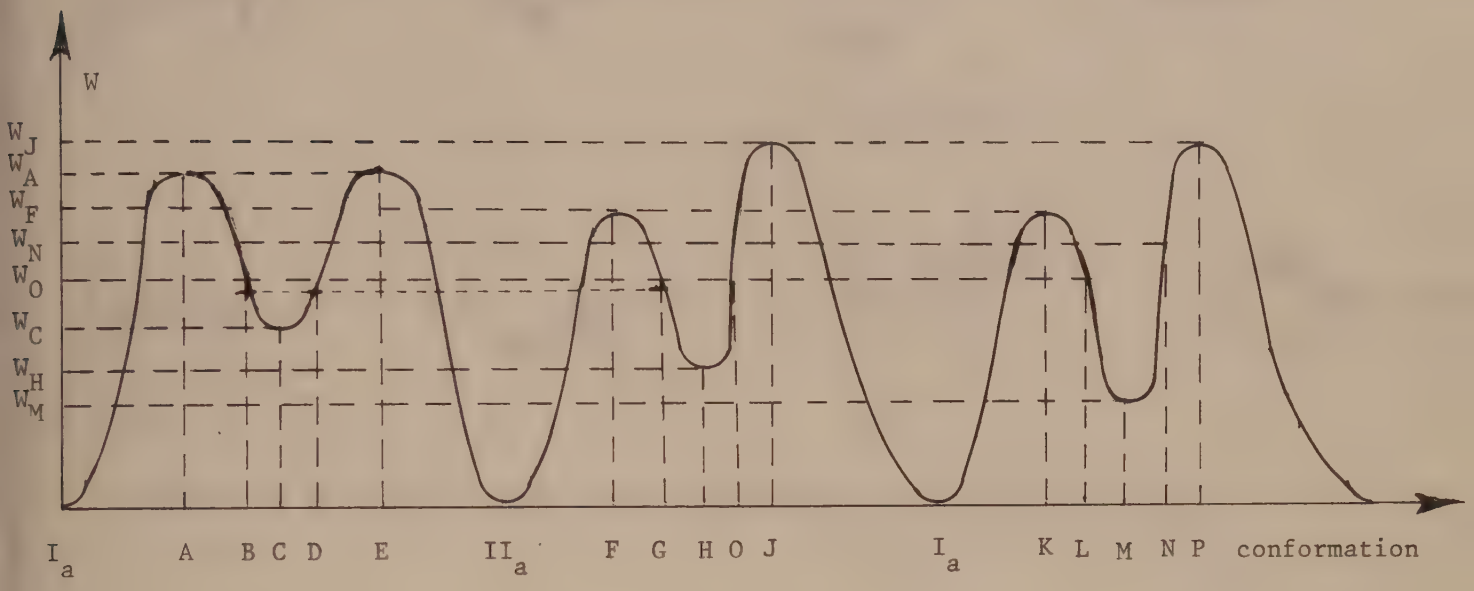
dièdre 3.4.5.6 nul N — P — dièdre 2.3.4.5 nul — II_a

ou bien par l'un quelconque des chemins symétriques.

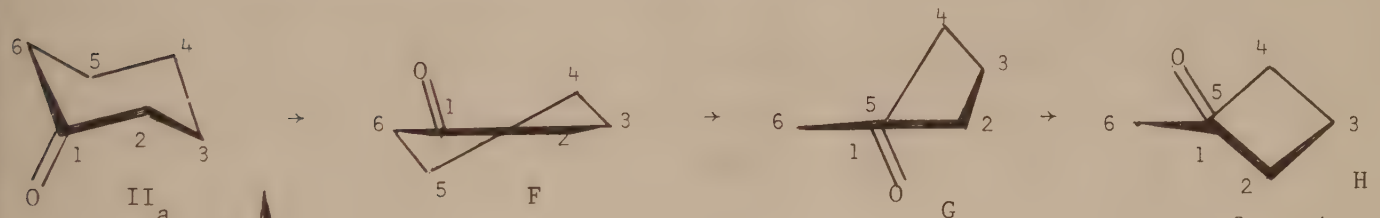
On constate immédiatement que les conformations J et P ont même énergie, de même A et E, F et K, O et L.

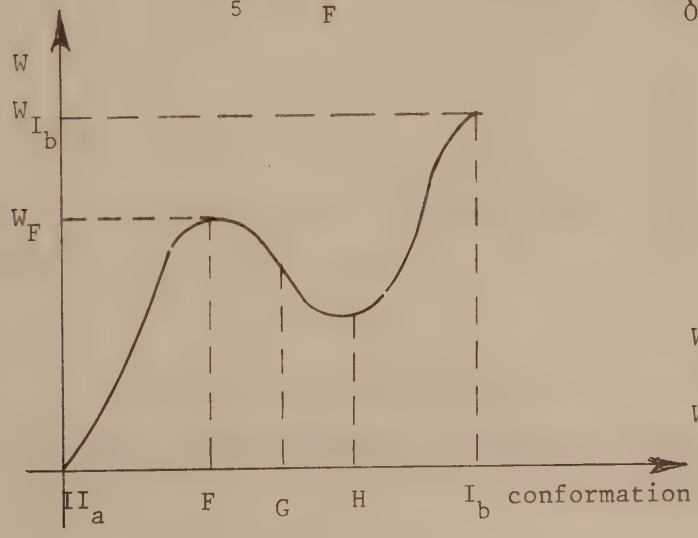
Selon ALLINGER et ses collaborateurs (47), pour la cyclohexanone non substituée, l'énergie W_F est inférieure à W_A et W_J, respectivement, ces énergies sont de 4,77 kcal, 7,04 kcal et 7,58 kcal au-dessus de W_{Ia}.

On établit le diagramme suivant :



b - on peut effectuer la <u>version d'une conformation chaise en une conformation bateau symétrique</u> par le chemin suivant :

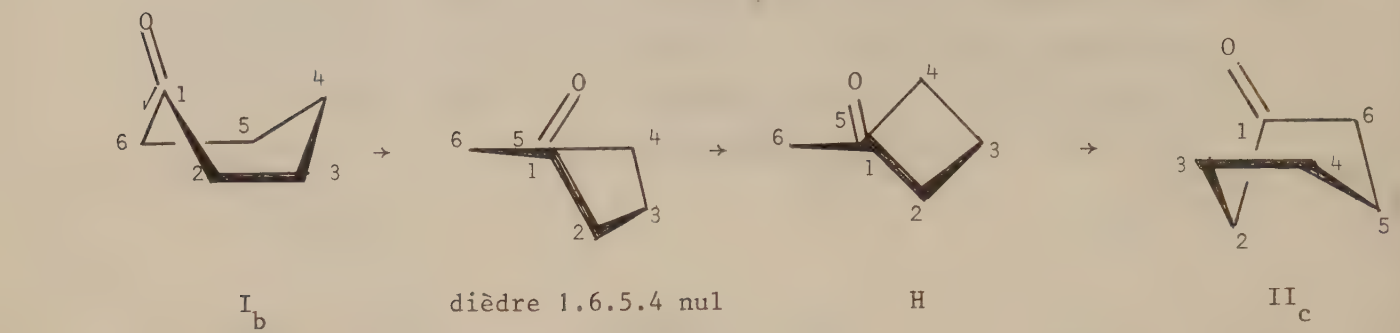




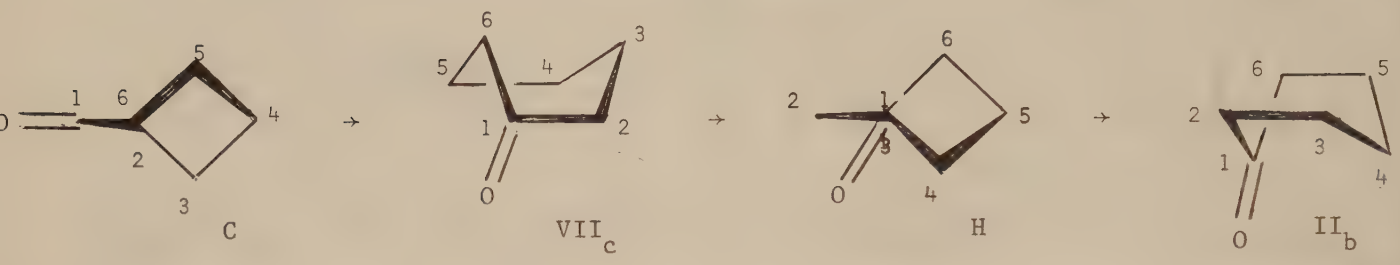
$W_{I_b} - W_{II_a} = 5{,}47$ kcal (47)

$W_F - W_{II_a} = 4{,}77$ kcal (47)

c - on peut effectuer l'inversion de la conformation bateau symétrique par la succession d'étapes suivantes :

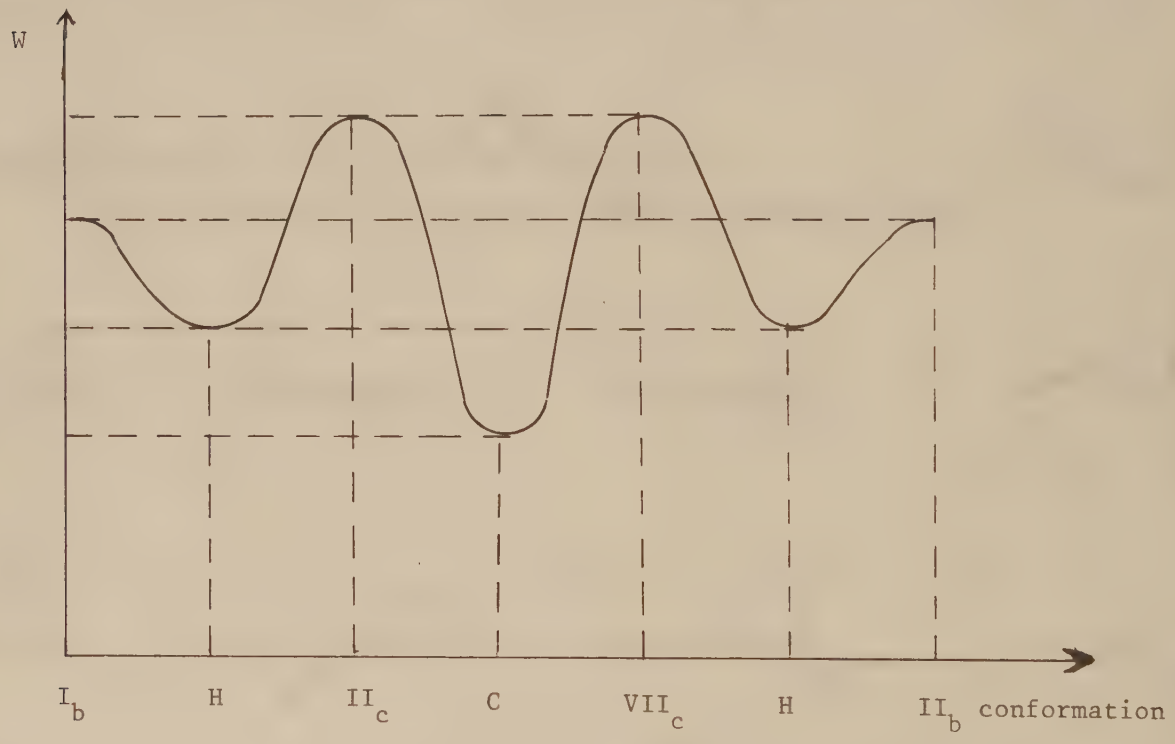


I_b dièdre 1.6.5.4 nul H II_c



C VII_c H II_b

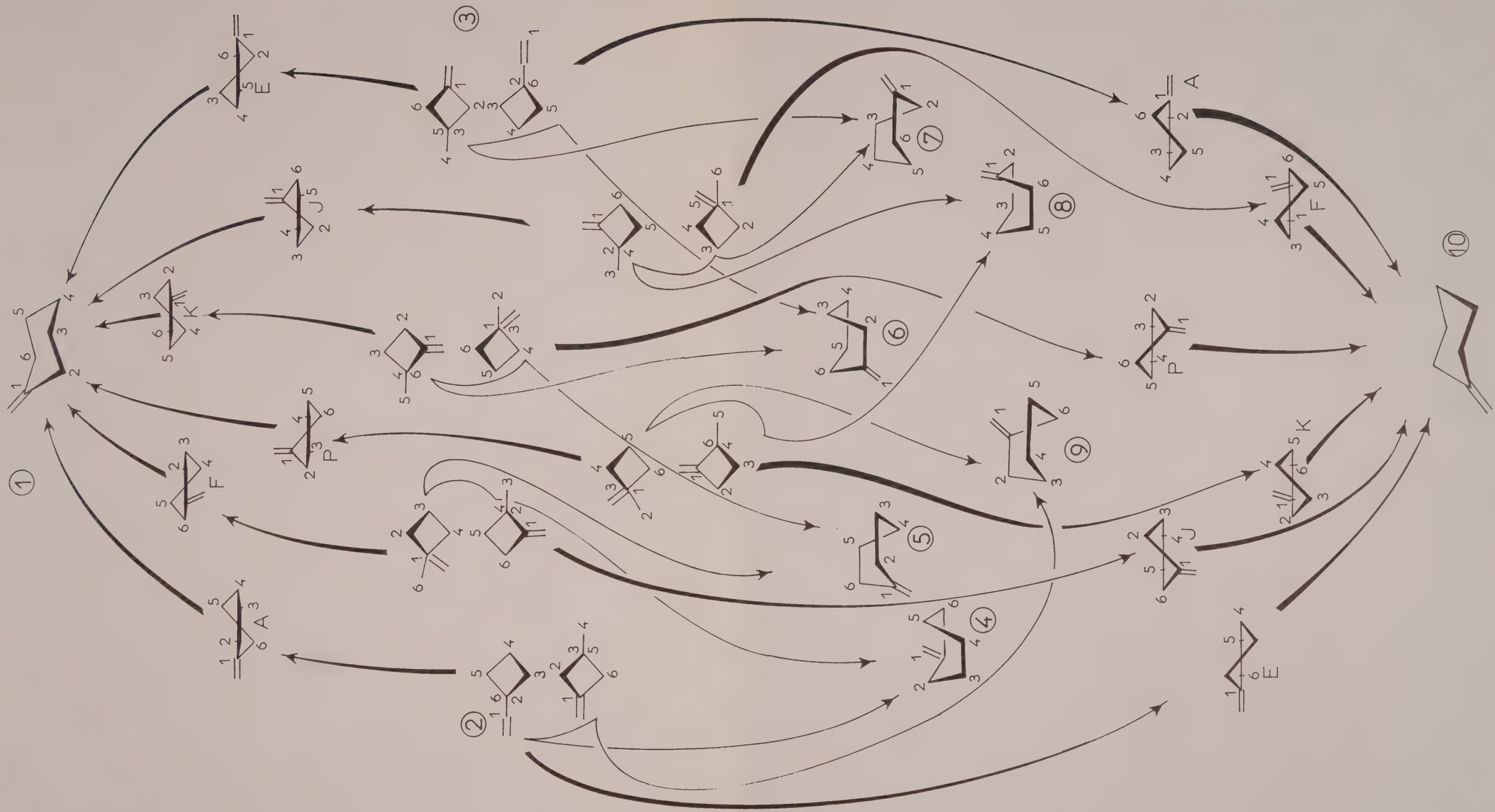
Pour la cyclohexanone, nous calculons $W_{IIc} - W_{Ib} = 0{,}68$ kcal, on établit alors le diagramme suivant† :



Le tableau 17 rassemble les modes de conversion possibles.

† : Dans un travail récent d'ALLINGER, TRIBBLE et MILLER (668), on donne $W_{IIc} - W_{Ib} = -1{,}56$ kcal.

TABLEAU 17



3°/ Cyclohexanone

A, B, figures 41 à 49

Les longueurs de liaison utilisées dans le calcul sont :

$C_{sp3} - C_{sp3} = 1,532$ Å

$C_{sp2} - C_{sp3} = 1,510$ Å

$C = O = 1,225$ Å

$C - H = 1,120$ Å, à l'exception de

$C_2 - H$ et $C_6 - H = 1,085$ Å

d'après les travaux de :

PAULI (179) : diffraction électronique des décalones,

MOSSEL et ROMERS (404) : diffraction X de la cyclohexane-1,4 dione,

GEISE et MIJLHOFF (168) : diffraction électronique de la cyclopentanone,

LIDE et CHRISTENSEN (137) : structure moléculaire du propylène,

NELSON et PIERCE (283) : micro-ondes de l'acétone,

BARTELL, GUILLORY et PARKS (184) : diffraction électronique de la méthyl, cyclopropyl-cétone.

a - résultats géométriques et discussion

La comparaison des résultats des calculs à 10 et 27 variables, montre un fléchissement du cycle au niveau de la jonction 3 - 5, moins prononcé dans le premier cas.

Les angles C - C - C en α du carbonyle sont réduits par rapport aux autres dans les calculs à 10 variables.

Et c'est l'angle $C_3 - C_4 - C_5$; qui est pincé dans les calculs à 27 variables.

MOFFITT et ses collaborateurs (517) estiment l'angle C - CO - C à 116°, et le dièdre $O = C_1 - C_2 - H_{eq}$ à 4°. L'éclipse entre les liaisons C = O et $C_2 - H_{eq}$ est moins importante dans nos calculs.

On pourrait s'étonner que des calculs, par la méthode de WESTHEIMER, réussissent à rendre compte de cet effet qui n'est pas purement stérique : en même temps que les liaisons C = O et $C_2 - H_{eq}$ sont éclipsées, on admet (276 à 278-564) qu'il y a recouvrement de l'orbitale π et de l'orbitale σ de la liaison axiale $C_2 - H_{ax}$ (hyperconjugaison). Ce recouvrement a un effet stabilisateur, de 0,9 kcal, par exemple, pour la bromo-2 cyclohexanone (277).

C'est que nous avons inclus, en quelque sorte, cet effet dans nos hypothèses en choisissant $V_{O = C - C - H} = 0$.

ZBINDEN et HALL (521) ont mis en évidence une relation entre les bandes d'élongation (IR), symétrique et asymétrique, du groupement méthylène, et l'angle H - C_α - H.
Pour la cyclohexanone, avec :

$$\frac{1}{2}(\nu_{sym} + \nu_{asym}) = 2905 \text{ cm}^{-1}$$

ils calculent H - C_α - H = 104°.
D'après REY-LAFON et FOREL (188), la bande à 2860 cm^{-1}, qui avait été attribuée à ν_{sym}, est en réalité l'harmonique d'une vibration de déformation δ_{CH_2}, et

$$\frac{1}{2}(\nu_{sym} + \nu_{asym}) = 2936 \text{ cm}^{-1}$$

Dans l'échelle de ZBINDEN et HALL (521), ceci correspond à 93° pour l'angle H - C_α - H.
BÜRER et GÜNTHARD (522) mesurent :

$$\nu_{sym} = 2941 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_{asym} = 2963 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui correspond à un angle H - C_α - H encore plus petit.
Il semble donc que la relation de ZBINDEN et HALL (521) doive être révisée, en tenant compte des nouvelles assignations des bandes d'élongation.
En l'état actuel, elle ne peut pas servir à vérifier nos calculs.

On a souvent observé l'existence d'une relation approximativement linéaire, entre la fréquence du carbonyle et l'angle θ, C - CO - C (523-524). La relation d'HALFORD (523), reprise par SCHLEYER et NICHOLAS (525) :

$$\nu_{C=O} = 1278 + 68\,k - 2{,}2\,\theta$$

$$k = 10{,}244$$

conduit à prévoir :

$$\nu_{C=O} = 1716{,}3 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{avec } \theta = 117{,}38° \text{ A, B, fig. 41})$$

A l'aide de la relation de BRAUMAN et LAURIE (526) :

$$\nu_{C=O} = 2006 - 2{,}4\,\theta$$

on calcule :

$$\nu_{C=O} = 1724{,}3 \text{ cm}^{-1}$$

La première de ces relations attribue à la cyclohexanone, une fréquence $\nu_{C=O} = 1716 \text{ cm}^{-1}$, et un angle C - CO - C, $\theta = 117°$.
La seconde attribue à la cyclohexanone, un angle C - CO - C, $\theta = 120°$.
On trouve expérimentalement :

$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	références
1712	(384-394)
1712 (liquide pur)	(188-527)
1714 (en solution)	(529)
1715 (en solution)	(527-528)
1716 (en solution)	(382)
1717 (en solution dans CCl_4)	(530)
1717 (en solution)	(521-531)
1718 (en solution dans CCl_4)	(397)
1734 (à l'état gazeux)	(527)

La précision expérimentale, et les approximations contenues dans la relation $\nu_{C=O} = f(\theta)$ (523-526), ne permettent pas de juger les résultats des calculs. Cette relation garde cependant un intérêt comparatif : en général, $\nu_{C=O}$ augmente quand θ diminue.

ROMERS (532), par diffraction électronique, et OHNISHI et KOZIMA (533), par micro-ondes, donnent C - CO - C égal à 117° ± 3°.
BUCOURT et HAINAUT (14) calculent 115,0°.
Nos résultats semblent meilleurs que ceux des calculs antérieurs.

Nous calculons, pour les angles H - C - H en α du carbonyle, 108,57° (A, B, fig. 41).
En utilisant la relation de GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (454), et en tenant compte de la contribution π (518-519), le dièdre $O = C - C - H_{eq}$ étant égal à 11,16°, on prévoit :

$$^2J_{H_7H_8} \simeq - 14 \text{ Hz}$$

on relève dans la littérature (455-520) :

$$^2J_{H_\alpha H_\alpha'} \simeq - 12 \text{ à } - 13 \text{ Hz}$$

b - calcul de constantes d'écran

Nous avons fait un calcul de constantes d'écran, pour les protons $H_{\alpha\ eq}$ et $H_{\alpha\ ax}$.

Nous avons tenu compte de l'anisotropie diamagnétique due aux liaisons C — C et C — H (voir p. 98) (75-477), et calculé un terme σa.

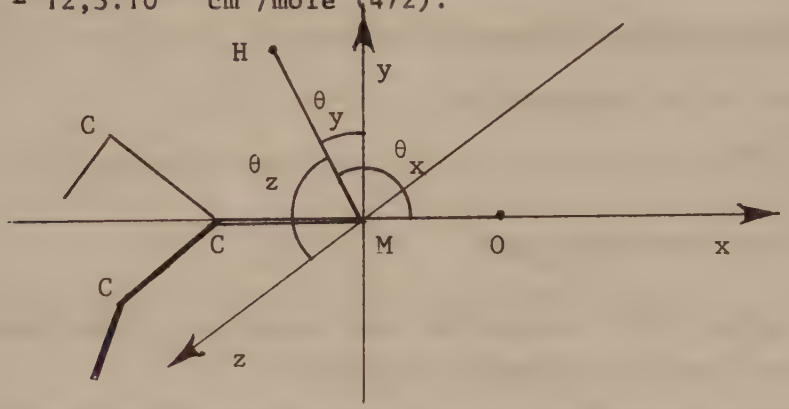
Nous avons tenu compte de l'anisotropie diamagnétique due à la liaison C = O (472).

$$\sigma o = \frac{1}{3\ NR^3} \left| (\chi_y - \chi_x)\ (1 - 3\cos^2\theta_y) + (\chi_z - \chi_x)\ (1 - 3\cos^2\theta_z) \right|$$

L'origine des axes M est situé à 0,60 Å de C (472-534).

$\chi_y - \chi_x = 16{,}9.10^{-6}$ cm^3/mole.

$\chi_z - \chi_x = 12{,}3.10^{-6}$ cm^3/mole (472).



Enfin, nous avons tenu compte de l'effet de champ électrique dû à la polarisation de la liaison π (473 p. 47-534)

$$\sigma e = - b.Ez$$

Ez : composante du champ selon la direction C — H

$$Ez = \frac{\mu}{R^3} (3\cos\beta.\cos\psi - \cos\phi)$$

$$- \mu.b = - 6{,}9.10^{-30} \quad (472)$$

XX' : parallèle à la liaison C — H

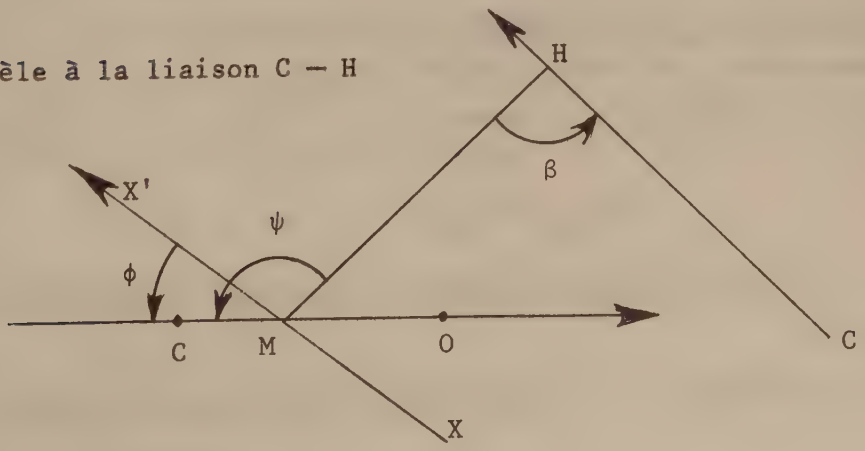


TABLEAU 18 : Calcul de constantes d'écran (cyclohexanone).

fig. B	σa_{C-C}	σa_{C-H}	σo	σe	H	σ
43	- 0,974	- 0,348	- 0,378	0,492	H_{ax}	- 1,206
43	- 1,699	- 0,134	0,180	0,687	H_{eq}	- 0,966
41	- 0,993	- 0,338	- 0,331	0,501	H_{ax}	- 1,161
41	- 1,675	- 0,134	0,196	0,687	H_{eq}	- 0,927

σa_{C-C} : *contribution des liaisons C - C*

σa_{C-H} : *contribution des liaisons C - H*

σo : *contribution de la liaison C = O*

σe : *effet de champ*

$\sigma = \sigma a + \sigma o + \sigma e$

les résultats sont exprimés en ppm

Ces résultats doivent être interprétés avec prudence, étant donné les approximations contenues dans les paramètres du calcul.

On calcule cependant, un blindage des protons équatoriaux, par rapport aux protons axiaux, de l'ordre de 0,2 à 0,3 ppm.

Or, pour le cyclohexane, on sait que les protons équatoriaux sont déblindés par rapport aux protons axiaux, on en a déduit, pour l'analyse conformationnelle, en série cyclohexanique, la règle :

$$\delta_{H_{eq}} > \delta_{H_{ax}}$$

Des exceptions ont été signalées pour les hydrogènes fixés en α d'une fonction cétonique, dans les α halogéno-cyclohexanones, oxostéroïdes α halogénés et cyclohexanones α méthylées (442-535 à 542).

WELLMAN et BORDWELL (537) pensent que l'origine de la séquence :

$$\delta_{H_{ax}} > \delta_{H_{eq}}$$

pour les protons en α du carbonyle, doit être recherchée dans l'effet de champ (σe).

Le recouvrement $\sigma - \pi$ invoqué pour justifier l'énolisation aisée d'un proton

axial en α du carbonyle justifie aussi une diminution de la concentration électronique au niveau de ce proton.
Selon le calcul que nous rapportons (tableau 18), le blindage relatif des protons équatoriaux serait imputable à l'anisotropie due à la liaison C = O, et pour une moindre part, à l'effet de champ.
JACKMAN et STERNHELL (466) établissent des cartes concernant l'effet de la liaison C = O sur la constante d'écran des protons en fonction de la distance et de l'orientation. Ces cartes sont établies en utilisant la formule de Mc CONNELL et POPLE (469-470).

c - résultats énergétiques

Nous calculons :

- entre les conformations chaise et bateau, une différence d'énergie :

$$\Delta \Sigma W = 7,0 - 0,9 = 6,1 \text{ kcal}$$

- entre les conformations chaise et bateau dissymétrique :

$$\Delta \Sigma W = 6,8 \text{ kcal}$$

- entre les conformations chaise et bateau déformé :

$$\Delta \Sigma W = 4,7 \text{ kcal}$$

Pour ALLINGER (47), la différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau est :

$$\Delta \Sigma W = 5,47 \text{ kcal}$$

la conformation bateau a donc une énergie supérieure à celle de l'état de transition F (4,77 kcal), dans l'inversion de la conformation chaise (diagramme p. 125).
Selon nos calculs, l'énergie de la conformation bateau dissymétrique est encore plus grande, mais les énergies des conformations bateau symétrique et dissymétrique, sont inférieures à celles des états de transition A et J.
BUCOURT et HAINAUT (14) calculent :

- pour la différence d'énergie chaise-bateau :

5,44 kcal

- pour la différence d'énergie chaise-bateau dissymétrique :

6,16 kcal

- pour la différence d'énergie chaise-croisée I_d :

3,95 kcal

L'ensemble de ces calculs montre que le chemin énergétiquement favorisé pour l'inversion de la conformation chaise est le chemin (tableau 17) I_a - F (ou K), puis, par l'intermédiaire des conformations flexibles, F (ou K) - II_a.
L'énergie d'activation est donc égale à l'énergie de la conformation bateau dissymétrique, la moins stable des conformations flexibles d'après nos calculs.
Selon ANDERSON (543), l'énergie libre d'inversion est inférieure à 7,7 kcal/mole, et JENSEN et BECK (544) l'évaluent à 5 kcal/mole.
Comme il existe une importante différence d'entropie entre les conformations chaise et flexibles, la différence d'énergie que nous calculons, 6,75 kcal, est tout à fait compatible avec les résultats expérimentaux.

4°/ Tertiobutyl-4 cyclohexanone

A, B, figures 50-51

a - résultats géométriques

Par rapport à la cyclohexanone, l'angle C - C - C en - 4 est réduit.
L'ouverture de l'angle C - C - C en - 3 et - 5 se retrouve, lorsqu'on compare les structures établies par diffraction électronique, du chloro-cyclohexane d'une part, et du tertiobutyl-4 chloro-1 cyclohexane d'autre part (182-377).
Le dièdre O = C - C - H_{eq} s'accroît, ce qui diminue la conjugaison entre l'orbitale π et la liaison $C_2 - H_{ax}$.
On mesure (397) :

$$\nu_{C=O} = 1721 \text{ cm}^{-1}$$

Les mêmes auteurs donnent pour la cyclohexanone :

$$\nu_{C=O} = 1718 \text{ cm}^{-1}$$

En accord avec ces données expérimentales, l'utilisation des relations d'HALFORD (523) ou de BRAUMAN et LAURIE (526) conduit à :

$\nu_{C=O}$ (tertiobutyl-4 cyclohexanone) > $\nu_{C=O}$ (cyclohexanone)

puisque nous calculons pour les angles C - CO - C :
θ (tertiobutyl-4 cyclohexanone) = 115,38° (A, B, fig.50)
θ (cyclohexanone) = 115,69° (A, B, fig.43)

Le cycle hexagonal ne présente pas de déformation importante par rapport à la cyclohexanone. Cependant, les dièdres, dont les arêtes sont les liaisons

$C_3 - C_4$ et $C_4 - C_5$, présentent des différences relativement importantes avec ceux de la cyclohexanone, on relève :

A, B, fig.		$H_{ax} - C_3 - C_4 - H_{ax}$	$H_{eq} - C_3 - C_4 - H_{ax}$
50	tertiobutyl-4 cyclohexanone	178,88	64,71
43	cyclohexanone	174,76	57,63

REMIJNSE et ses collaborateurs (545) ont étudié les spectres de RMN du cyclohexane et du tertiobutyl-4 cyclohexane, ils constatent les mêmes différences d'après les constantes de couplage ^3J.

Il est d'usage de choisir la tertiobutyl-4 cyclohexanone comme modèle géométrique de cyclohexanone figée en conformation chaise, notamment pour résoudre des problèmes de moments dipolaires (402 b), ou de RMN (393-546).

Ce travail montre qu'il ne faut pas attendre une très grande précision d'un tel modèle.

b - résultats énergétiques

Nous calculons, entre les deux conformations chaise, une différence d'énergie de 5,63 kcal.

HIRSCH (547) relève, dans la littérature, pour l'énergie conformationnelle du groupement tertiobutyle, une valeur calculée de 12 kcal (44).

Selon les résultats expérimentaux, cette énergie est supérieure à 4 kcal (547). HAALAND et SCHÄFER (171) donnent 5,6 kcal. Le résultat que nous obtenons est donc satisfaisant.

On peut remarquer que plus des deux tiers de cette énergie relèvent des différences d'énergie de déformation angulaire.

5°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone

A, B, figures 52 à 58

a - résultats géométriques

Dans les calculs à 10 variables, les liaisons $C - H_{eq}$ en α du carbonyle sont plus équatoriales que dans la cyclohexanone, cette différence n'apparaît plus lorsqu'on n'impose pas de symétrie aux groupements

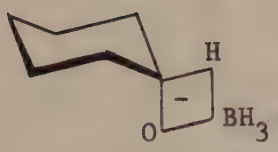
méthylènes. Le cycle hexagonal est aplati au niveau de la jonction 2-6, essentiellement dans les calculs à 10 variables.
Les liaisons 3 — 9 et 5 — 13 sont défléchies vers l'extérieur par rapport à celles de la cyclohexanone, mais on n'observe pas d'effet "boutoir" caractérisé des méthyles sur les hydrogènes en - 2 et - 6 (fig. B 59-60).
On retrouve l'ouverture de l'angle C - C - C en - 4 (6), mais le pincement de l'angle C - CO - C est réduit par rapport aux calculs antérieurs (6). Dans ceux-ci, on supposait que la constante de déformation de l'angle C - CO - C, était égale à celle d'un angle C - C_{sp^3} - C, c'est-à-dire qu'elle était beaucoup moins dure que celle que nous utilisons. Ceci explique que nous ne retrouvions pas le pincement important (112° 46') prévu par ces auteurs (6).
LASZLO et SPEERT (531) rapportent que la fréquence IR, $\nu_{C=O}$, n'est pas très différente de celle de la cyclohexanone, soit respectivement, 1715 cm^{-1} et 1717 cm^{-1}. L'incertitude est de ± 1,5 cm^{-1}.
Pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone :

- SANDRIS et OURISSON (80) rapportent 1715 cm^{-1}
- WAEGELL et OURISSON (382) rapportent 1718 cm^{-1}
- FETIZON, GORE, LASZLO et WAEGELL (548) rapportent 1716 cm^{-1}

Les relations d'HALFORD (523) et BRAUMAN et LAURIE (526), appliquées aux résultats de nos calculs, conduisent à prévoir que la cétone tétraméthylée absorbe entre 0,4 cm^{-1} en dessous et 3 cm^{-1} au-dessus de la cyclohexanone.

b - <u>applications à la réactivité</u>

α - RICKBORN et WUESTHOFF (549) rapportent les constantes de vitesse pour la réduction par le borohydrure de sodium de la cyclohexanone ($2,35.10^{-2}$ mole/s), et de la cétone tétraméthylée ($0,0034.10^{-2}$ mole/s), dans les mêmes conditions.
Il s'agit d'une réaction du second ordre, très sensible à la structure. Ces différences s'expliquent par la difficulté de formation du complexe intermédiaire (550). Selon GENESTE et LAMATY (278), ce complexe est cyclique, et le carbone - 1 est hybridé en sp^3.
La face α (fig. 26 p. 137) est encombrée par les méthyles axiaux en - 9 et - 13, et, sur la face β, les hydrogènes en - 8 et - 16, plus axiaux que sur la cyclohexanone, rendent plus difficile l'accès du carbonyle.



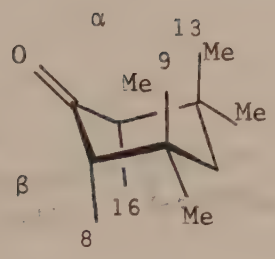


Figure 26

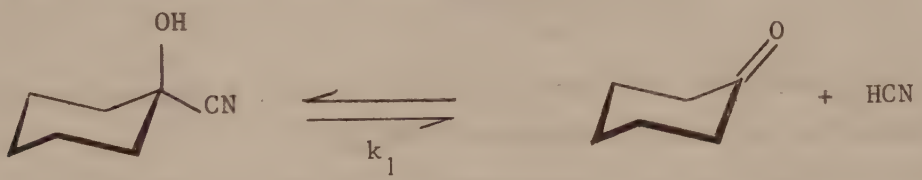
La comparaison des différences d'énergie :

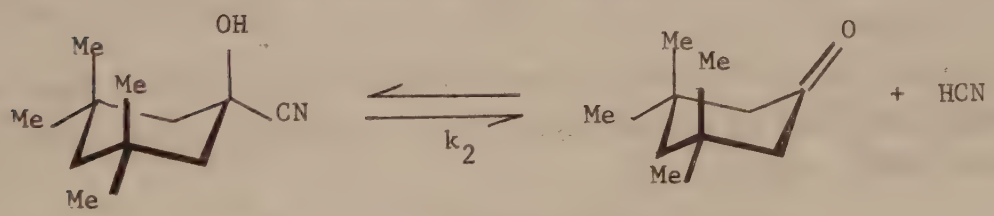
ΣW (cyclohexane) - ΣW (cyclohexanone) = 0,52 kcal

ΣW (cyclohexane tétraméthylé) - ΣW (cyclohexanone tétraméthylée) = 8,11 kcal

illustre le fait que le passage du carbone - 1, de l'hybridation sp^2 à l'hybridation sp^3, est plus difficile dans le cas de la cétone tétraméthylée que dans celui de la cétone non substituée.

β - ceci peut aussi expliquer la valeur de la constante relative de dissociation des cyanhydrines (130 p. 116-551-552) :





$$\frac{k_2}{k_1} = 800$$

γ - ELIEL et SENDA (553) comparent les constantes relatives de réduction de la tertiobutyl-4 cyclohexanone et de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, par le borohydrure de sodium dans l'alcool isopropylique à 0°.

Dans le premier cas, le rapport k_a/k_e est égal à 0,17.

Dans le second cas, ce rapport vaut 203.

CHEREST et FELKIN (555), ainsi que KIRK (554), considèrent la formation des états de transition (fig. 27).

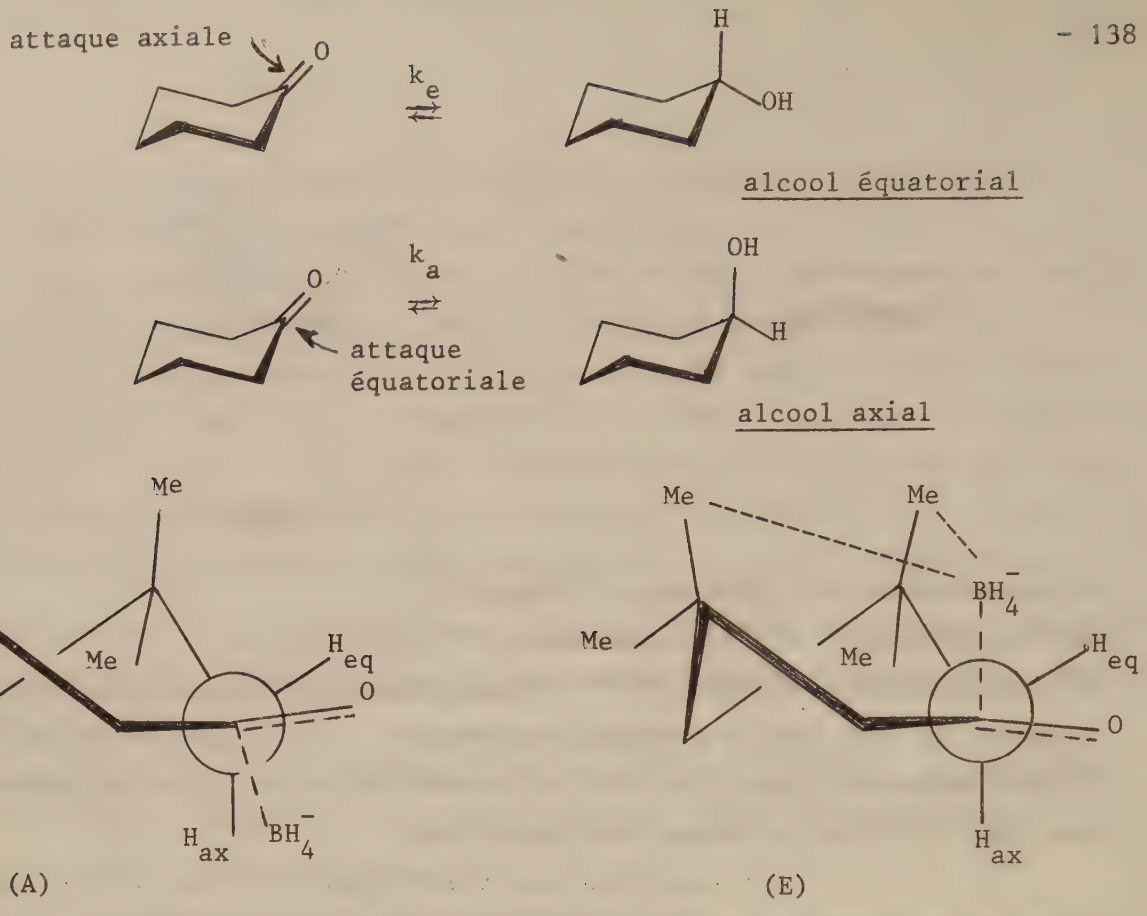


Figure 27

L'état de transition (E), conduisant à l'alcool à hydroxyle équatorial, est défavorisé par des contraintes stériques.

L'état de transition (A), conduisant à l'alcool à hydroxyle axial, est défavorisé par des contraintes de torsion (dièdres O = C - C - H_{eq} et H_{ax} - C - C - BH_4).

Il est évident sur la figure 27, que la formation de l'alcool équatorial est défavorisée dans la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone par rapport à la tertiobutyl-4 cyclohexanone.

c - résultats énergétiques

La différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau est de 12 kcal, plus grande que dans la cyclohexanone.

La conformation bateau "déformé" est défavorisée par 7 kcal, par rapport à la conformation chaise.

L'énergie d'activation pour l'inversion de la conformation bateau est 2,3 kcal.

Ces énergies sont plus grandes que celles de la cyclohexanone. On observe donc une stabilisation de la conformation chaise.

6°/ Cyclohexanone α - bromée

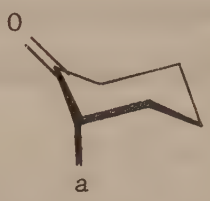
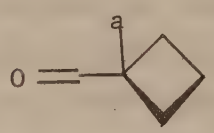
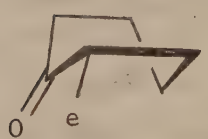
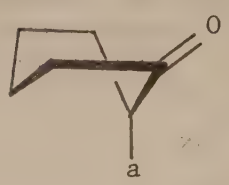
A, B, figures 61 à 70

C — Br = 1,94 Å (403)

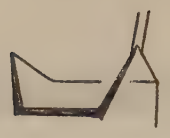
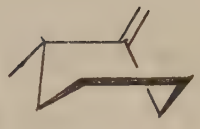
a - résultats énergétiques

Nous avons discuté (p. 55) la différence d'énergie entre les deux conformations chaise, à brome axial ou équatorial.

En se rapportant au tableau 17 (p. 127), la conformation *1* étant chaise à brome axial, nous calculons les énergies suivantes :

	$\Sigma W^{\dagger}$	$\Sigma W + W_L^{\dagger\dagger}$	
1	5,78	3,90	
2	8,92	7,70	
3	9,80	7,97	
4	13,40		
5	12,16	10,67	
6	14,08		
7	14,82		

.../...

8	11,68	9,86	
9	13,70		e 
10	6,02	4,78	

† $\Sigma W = W_a + W_b + W_d + W_{dp}$

†† W_L : *Energie attractive* Br...H

Les énergies sont exprimées en kcal/mole.

b - résultats géométriques

Remarque : on note l'identité des géométries des conformations bateau dissymétrique, les différences ne portent que sur la troisième ou quatrième décimale, pour la plupart des coordonnées, angles ou dièdres.
En partant de jeux de valeurs numériques initiales différents pour les variables, nous avons obtenu des résultats géométriques plus diversifiés. Les énergies minimales s'échelonnent entre la valeur rapportée et une valeur supérieure de 0,5 kcal.
Les résultats consignés dans l'annexe A, sont ceux qui correspondent à l'énergie la plus faible.

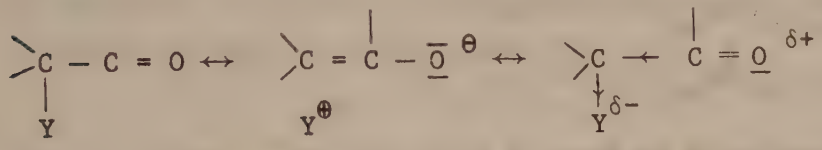
α - les résultats expérimentaux concernant la fréquence IR, $\nu_{C=O}$, sont rassemblés ici :

Br_{ax}	Br_{eq}
1716 cm^{-1} (394)	1733 cm^{-1} (CCl_4) (192)
1719 cm^{-1} (528)	1732 cm^{-1} (CH_3CN) (192)
1719 cm^{-1} (CCl_4) (192)	
1716 cm^{-1} (CH_3CN) (192)	

A l'aide de la relation d'HALFORD (523), nos résultats conduisent à :

Br_{ax}	$\theta = 116,86°$	$\nu_{C=O} = 1717,5\ cm^{-1}$
Br_{eq}	$\theta = 117,38°$	$\nu_{C=O} = 1716,4\ cm^{-1}$

Selon les règles de JONES (556-557), utilisées par ALLINGER (314-390-391), et COREY (394-395), un brome axial en α du carbonyle, donne lieu, dans CCl_4, à un déplacement $\Delta\nu_{C=O}$ voisin de 0, un brome équatorial donne un déplacement $\Delta\nu_{C=O}$, allant de + 15 à + 22 cm^{-1}.
On a proposé l'explication suivante (385-556 à 558) :
on peut écrire les structures mésomères :



I II III

Lorsque Y est un atome de brome, le poids de la structure II est négligeable, le caractère de liaison double de C = O est donc renforcé et la fréquence d'élongation augmente.
BELLAMY et ses collaborateurs (559 à 561), DICKSON et PAGE (562), ainsi que JONES, FORBES et MÜELLER (563) observent que les variations de fréquence $\nu_{C=O}$ peuvent avoir diverses origines :

- un effet de champ électrique dans l'espace
- un effet inductif
- un effet mésomère
- un effet stérique
- une liaison par pont hydrogène
- des interactions soluté-solvant
- des effets de masse des substituants en α

Dans le cas de la cyclohexanone, l'effet inductif n'explique pas les différences entre l'effet d'un brome axial et celui d'un brome équatorial. Ces auteurs concluent que l'effet de champ est prédominant.
Le brome et l'oxygène sont facilement polarisables, et le brome est volumineux. En position équatoriale, les nuages électroniques sont voisins et se repoussent mutuellement, les liaisons C = O et C — Br deviennent moins polaires (565). C'est ce que montrent les calculs de moments de groupe (398-401). Le caractère de liaison double augmente et la fréquence $\nu_{C=O}$ croît. Cet effet n'a lieu que pour l'halogène en position équatoriale car la répulsion entre les nuages électroniques diminue quand la distance entre le brome et le carbonyle augmente.

CANTACUZENE (398) a fait un calcul de cet effet "direct" et propose la relation :

$$\Delta\nu_{C=O} = 7 + 13 \cos \phi$$

ϕ : dièdre O = C - C - Br

A l'aide de cette relation, on calcule :

$$\nu_{C=O}\ (Br_{ax}) \simeq 1714\ cm^{-1}$$

$$\nu_{C=O}\ (Br_{eq}) \simeq 1737\ cm^{-1}$$

L'origine conformationnelle de la bande à 1732-1733 cm^{-1}, dans le spectre IR de l'α bromo-cyclohexanone est contestée (392). Il s'agirait d'une résonance de FERMI. L'existence de tels dédoublements dans la région $\nu_{C=O}$ a été suggérée pour la cyclohexanone α chlorée (383), la *trans* bromo-2, méthyl-5 cyclohexanone (390-566), la cyclopentanone (567), les cyclopenténones (568), et démontrée pour la *cis* dichloro-2,6 cyclohexanone (392).
La deutération en α supprime la résonance de FERMI, parce que la première harmonique responsable semble, dans tous les cas, correspondre à une vibration de déformation faisant intervenir les atomes d'hydrogène en α du carbonyle.
Pour la bromo-2 cyclohexanone, il est vraisemblable qu'il existe une résonance de FERMI se superposant à une faible absorption due au conformère équatorial (392).

β - on observe un déplacement du maximum d'absorption en UV, par rapport à la cyclohexanone.
Les valeurs rapportées sont :

$\Delta\lambda$ = 22 nm et Δ log ε = 0,70 (CCl_4) (391)

$\Delta\lambda$ = 24 nm (569)

$\Delta\lambda$ = 26 nm et $\Delta\varepsilon$ = 54 (528)

$\Delta\lambda$ = 22 nm et $\Delta\varepsilon$ = 85 (82 % de Br_{ax}) (382)

Les règles de COOKSON (570) établissent qu'un brome α axial provoque un déplacement :

$\Delta\lambda$ = + 28 nm, $\Delta\varepsilon$ = + 40 à + 120

sur le maximum d'absorption correspondant à la transition N → A.
Un brome α équatorial provoque un déplacement :

$\Delta\lambda$ = - 5 nm, $\Delta\varepsilon$ = + 5 à + 20

JULG (571) démontre la relation :

$$\Delta\lambda = - A + B \cos^2 \theta$$

θ : angle que fait la projection de C — Br avec l'axe de l'orbitale π, sur un plan perpendiculaire à la liaison CBr — CO.
Il propose, en faisant appel aux résultats expérimentaux ($\Delta\lambda$), et à l'examen de modèles moléculaires (θ) :

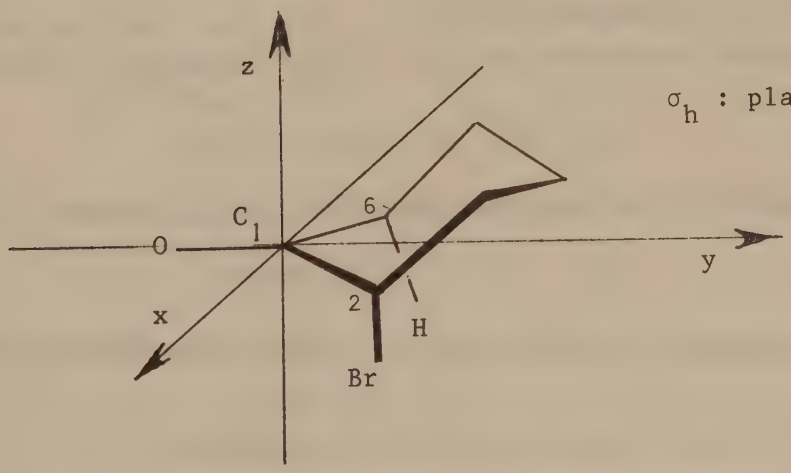
$$\Delta\lambda = - 16 + 44 \cos^2 \theta$$

ou, avec :
α = dièdre O = C - C - Br
$\theta = \frac{\pi}{2} - \alpha$

$$\Delta\lambda = - 16 + 44 \sin^2 \alpha$$

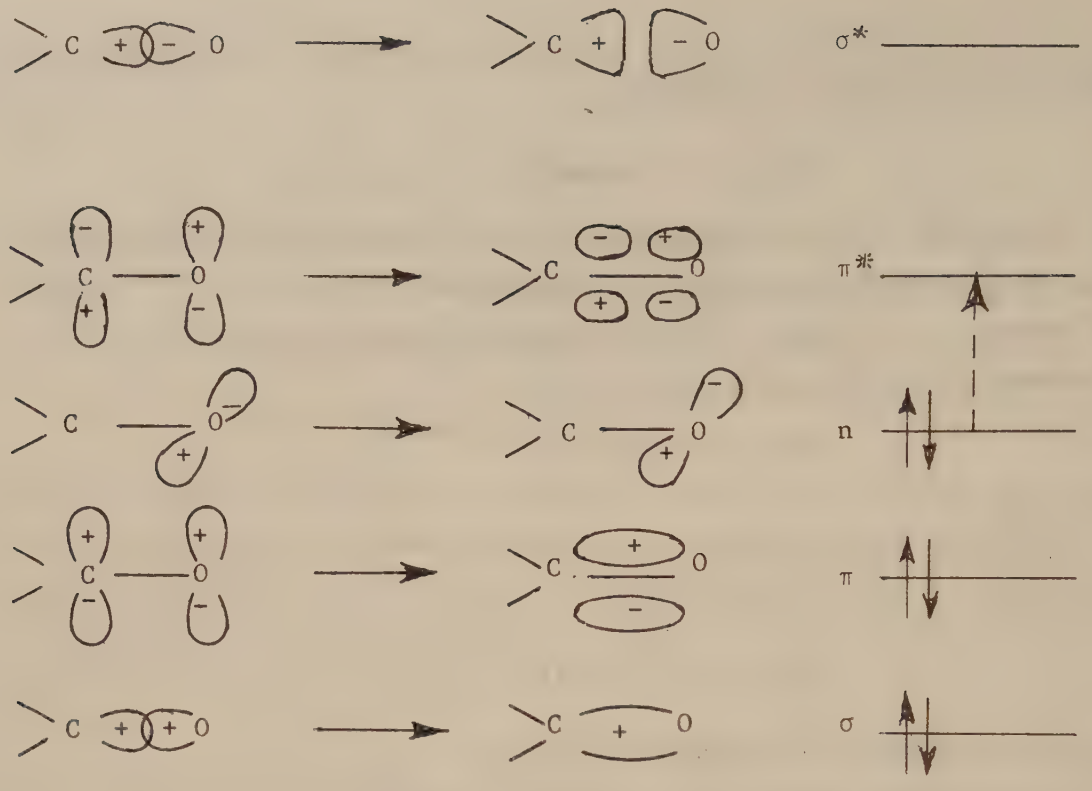
On peut proposer l'explication suivante :
la cyclohexanone appartient au groupe de symétrie Cs, dont nous rappelons la table de caractère (177-646)

Cs	E	σ_h		
A'	1	1	Tz ; Ty ; Rx	x^2 ; y^2 ; z^2 ; yz
A"	1	- 1	Tx ; Rz ; Ry	xy ; xz



σ_h : plan yz

Dans l'hypothèse où l'oxygène est hybridé en sp, le diagramme des fonctions d'onde dans la région du carbonyle est le suivant (647) :



D'après G. W. KING (647)

Ces fonctions d'onde appartiennent aux représentations suivantes :

Cs	E	σ_h	
A'	1	1	σ ; π ; π* ; σ
A"	1	- 1	n

n et π* sont orthogonales.

La fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental présente la symétrie :

$$(\sigma)^2\ (\pi)^2\ (n)^2, \text{ soit A'}$$

la fonction d'onde moléculaire de l'état excité présente la symétrie :

$$(\sigma)^2\ (\pi)^2\ (n)\ (\pi^*), \text{ soit A"}$$

L'état fondamental est un singulet, l'état excité est un singulet ou un triplet.

L'application des règles de sélection suivantes :

- seule, la transition entre états de même multiplicité est possible,
- le produit des fonctions d'onde moléculaires de l'état initial et de l'état excité doit appartenir à la même représentation que l'une des composantes du vecteur T, pour que la transition soit permise,

entraîne que la transition, entre états singulets, n'est que faiblement permise, la lumière transmise est polarisée circulairement dans le plan yz.

L'orbitale π^* est probablement une combinaison linéaire des orbitales de même symétrie, notamment des orbitales 2 p_{zO} et 2 p_{zC}, mais aussi $\sigma_{C_2 - H_{ax}}$ et $\sigma_{C_6 - H_{ax}}$. La substitution par un atome de brome axial perturbe la symétrie de cette orbitale, et détruit l'orthogonalité des fonctions n et π^*, augmentant, du même coup, la probabilité de transition. Ceci peut expliquer l'effet hyperchrome.

Moyennant des approximations, JULG (571) montre que la présence d'un halogène en α abaisse surtout le niveau π^*, le niveau n n'étant pas perturbé.

Si le brome est équatorial, la liaison C_2 — Br est sensiblement dans l'un des plans nodaux de l'orbitale π^* (plan xy), de sorte que cette dernière n'est pas modifiée ni dans sa symétrie, ni dans son énergie.

Si le brome est axial, il favorise, par effet inductif, la configuration électronique dans laquelle la densité de charge augmente sur le carbone C_1, le niveau énergétique de l'état excité est donc abaissé par rapport à la cétone non substituée, et λ_{max} augmente.

Au cours de la transition, l'orbitale π^* étant délocalisée, il y a transfert de charge de l'oxygène sur le brome.

Avec la relation de JULG (571), on calcule :

$$\Delta\lambda\ (Br_{ax}) \simeq 19 \text{ nm}$$
$$\Delta\lambda\ (Br_{eq}) \simeq -\ 2 \text{ nm}$$

Inversement, en adoptant les valeurs de déplacement :

$$\Delta\lambda\ (Br_{ax}) = 28 \text{ nm}$$
$$\Delta\lambda\ (Br_{eq}) = -\ 5 \text{ nm}$$

On peut déduire, des valeurs numériques de A et B pour l'expression :

$$\Delta\lambda = -\ A + B \cos^2 \theta$$

à partir des résultats géométriques de nos calculs :

$$\Delta\lambda \simeq -\ 5 + 38 \cos^2 \theta$$

γ - les moments dipolaires mesurés sont :

μ(D)	solvants	références
3,37	(n-C_7H_{16})	(385)
3,379	(n-C_7H_{16})	(388)
3,37	(C_6H_{14})	(386)
3,49	(C_6H_6)	(390)
3,50	(C_6H_6)	(386)
3,43	(CCl_4)	(385)
3,64	(dioxanne)	(386)

ALLINGER et ses collaborateurs (388-390) utilisent la formule de DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha_o + \frac{\mu^2}{3\,kT}\right) = a + \frac{b}{T}$$

$$\mu\ (D) = 0{,}0127\ \sqrt{b}$$

$$\mu\ (D) = 0{,}0127\ (P - P_E)^{1/2}\ T^{1/2}$$

d : densité

P : polarisation molaire

α_o : polarisabilité moléculaire

N : nombre d'AVOGADRO

k : constante de BOLTZMAN

T : température absolue

P_E : réfraction molaire pour la raie D du sodium $P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$

Comme l'équation de DEBYE ne tient pas compte des interactions intermoléculaires, ALLINGER fait une extrapolation à concentration nulle, par la méthode d'HALVERSTADT et KUMLER (572).

Selon REISSE et CHIURDOGLU (573), la valeur relative de moments mesurés par cette méthode est significative, mais la valeur absolue doit être considérée avec prudence.

Par nos hypothèses, les molécules calculées sont supposées infiniment dispersées, et placées en milieu de constante diélectrique unité.
En utilisant l'expression établie par CHIURDOGLU et MAQUESTIAU (574) :

$$\mu_m^2 = x_a \mu_a^2 + (1 - x_a) \mu_e^2$$

μ_m : moment mesuré

μ_a : moment de la conformation à brome axial

μ_e : moment de la conformation à brome équatorial

x_a : proportion de conformère à brome axial

on calcule, dans les n-alcanes :

$$x_a = 79\ \%$$

et dans CCl_4 :

$$x_a = 75\ \%$$

Par d'autres méthodes, et dans des conditions aussi voisines que possible des nôtres (faible concentration, et faible constante diélectrique), on a proposé :

dans les n-alcanes	$x_a = 79\ \%$	(385)
	$x_a = 89\ \%$	(387)
	$x_a = 76\ \%$	(385)
	$x_a = 82\ \%$	(382)
	$x_a = 93\ \%$	(314)
	$x_a = 68\ \%$	(314-386)
dans CCl_4	$x_a = 74\ \%$	(391)

Notre estimation des moments dipolaires par le calcul a priori conduit donc, dans ce cas, à de bons résultats.

δ - on relève en RMN les valeurs expérimentales suivantes, pour le conformère à brome axial :

- pour le proton géminé au brome $|J_{ee} + J_{ea}| = 7$ Hz (387)
- sur la conformation bloquée par un groupement tertiobutyle ou phényle en - 4 $|J_{ee} + J_{ea}| = 5,9$ Hz (575)
- sur la conformation bloquée à brome équatorial, $J_{ae} \simeq 6,7$ Hz et $J_{aa} \simeq 12,3$ Hz (540), $J_{ae} = 5,7$ Hz et $J_{aa} = 18,2$ Hz (389), $J_{ae} = 5,6$ Hz et $J_{aa} = 18$ Hz (387).

Sur conformations rigides (tertiobutyl- ou phényl-4 cyclohexanones α bromées ou stéroïdes) :

$$^2J = 13,0 \text{ à } 13,5 \text{ Hz (540)}$$

$$^4J_{H_{2e}H_{6e}} = 1,4 \text{ à } 1,7 \text{ Hz (540), et } 1,8 \text{ Hz (575)}$$

GARBISCH (389) fait l'hypothèse de couplages diaxiaux, sur cyclohexanones à brome équatorial, $^4J_{H_{2a}H_{6a}}$, de l'ordre de 1,7 Hz, c'est aussi l'hypothèse de LASZLO et MUSHER (540) ($^4J_{H_{2a}H_{6a}} \simeq 1,0$ à 1,3 Hz).

Nous avons vu (p. 135) que la tertiobutyl-4 cyclohexanone n'était pas un bon modèle, pour résoudre les problèmes de RMN concernant la cyclohexanone.
L'existence de couplages diaxiaux $^4J_{H_{2a}H_{6a}}$ est discutée, et une étude plus complète a souvent montré qu'ils résultaient d'attributions erronées (576).
ABRAHAM et HOLKER (446) proposent, pour les α bromo-cétones, la relation suivante entre constantes de couplage et angles dièdres :

$$J = k_1 \cos^2 \phi \qquad k_1 = 12,4 \pm 0,5 \qquad 0° \leqslant \phi \leqslant 90°$$

$$J = k_2 \cos^2 \phi \qquad k_2 = 14,3 \pm 0,5 \qquad 90° \leqslant \phi \leqslant 180°$$

A l'aide de cette relation, nous calculons (A, B, fig. 61) :

$$J_{ea} = 5,1 \text{ Hz et } J_{ee} = 1,9 \text{ Hz}$$

$$|J_{ea} + J_{ee}| = 7 \text{ Hz}$$

en excellent accord avec la valeur mesurée (387).

Pour le conformère à brome équatorial, nous calculons (A, B, fig. 62)

$$J_{aa} = 13,8 \text{ Hz et } J_{ae} = 4,9 \text{ Hz}$$

7°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone α-bromée

A, B, figures 71 à 80

a - résultats énergétiques

La différence d'énergie entre les deux conformations chaise est 1,01 kcal, si l'on ne tient pas compte de l'énergie attractive Br...H, en faveur de la conformation à brome équatorial.
Cette différence tombe à 0,08 kcal si l'on tient compte de cette énergie attractive (A, B, fig. 71-72).
De cette dernière valeur, on déduit que la proportion de conformère à brome axial est 46,75 %, en l'absence d'interactions intermoléculaires, à 25° C, et en négligeant la différence d'entropie.
SANDRIS et OURISSON (80) donnent :

70 % (CCl_4)

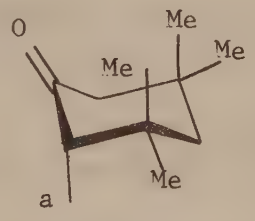
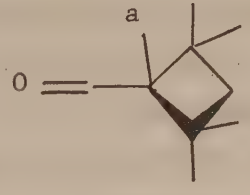
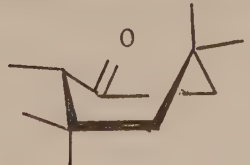
WAEGELL et OURISSON (382) donnent :

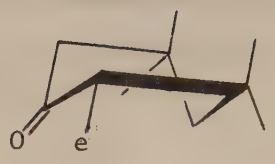
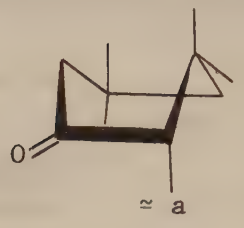
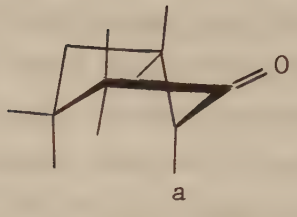
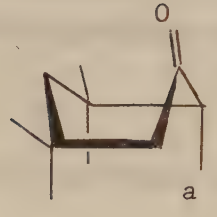
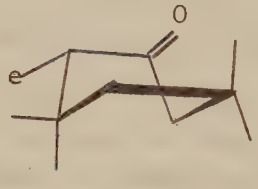
67 % (CCl_4) (UV)

55 % (CCl_4) (IR)

42 % (CCl_4) (moment dipolaire)

alors que GOAMAN et GRANT (577-578) ne mettent en évidence, en phase solide, par rayons X, que le conformère à brome équatorial.
En se référant au tableau 17, nous calculons les énergies suivantes :

	ΣW^{+}	$\Sigma W + W_L$	
1	24,01	22,94	
3	31,92	31,42	
4	35,70	35,60	

	$\Sigma W^{\dagger}$	$\Sigma W + W_L$	
5	37,49	37,28	
6	35,69	35,21	
7	39,41	39,14	
8	37,65	37,14	
9	33,95	33,77	
10	22,99	22,87	

†: *voir p. 140*

Contrairement à la bromo-2 cyclohexanone, les conformations bateau dissymétrique à brome équatorial, *4* et *9*, sont plus stables que les conformations bateau symétrique, *5* et *8*.

L'une des conformations bateau dissymétrique, à brome axial, *6*, est plus stable que la conformation bateau symétrique, à brome axial, *8*.

b - résultats géométriques

α - on mesure pour $\nu_{C=O}$ (IR) (382) une valeur à peine supérieure à celle de la cétone non méthylée. Et, nous calculons, pour l'angle C - CO - C, une valeur qui ne s'éloigne pas, non plus, de celle de l'α-bromocyclohexanone.

En utilisant la relation de CANTACUZENE (398), on calcule (A, B, fig. 71-72) :

$$\Delta\nu_{C=O}\ (Br_{ax}) \simeq 2\ cm^{-1}$$

$$\Delta\nu_{C=O}\ (Br_{aq}) \simeq 20\ cm^{-1}$$

et, avec, pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone

$$\nu_{C=O} = 1715\ cm^{-1}\ (531)$$

on trouve :

$$\nu_{C=O}\ (Br_{ax}) \simeq 1717\ cm^{-1}$$

$$\nu_{C=O}\ (Br_{eq}) \simeq 1735\ cm^{-1}$$

Pour la cétone non méthylée, nous calculons (A, B, fig. 61-62) :

$$\nu_{C=O}\ (Br_{ax}) \simeq 1714\ cm^{-1}$$

$$\nu_{C=O}\ (Br_{eq}) \simeq 1737\ cm^{-1}$$

c'est-à-dire, pour le conformère à brome axial, une valeur $\nu_{C=O}$ à peine inférieure à celle de la cétone méthylée (382).

β - on mesure (UV) $\lambda_{max} = 311$ nm et $\varepsilon = 84$ (CCl_4) (382) pour la cétone α bromée contenant 67 % de conformère à brome axial.

En utilisant l'expression que nous avons établie pour la cyclohexanone,

$$\Delta\lambda \simeq -5 + 38\cos^2\theta$$

nous calculons :

$$\Delta\lambda\ (Br_{ax}) \simeq 30\ nm$$

$$\Delta\lambda\ (Br_{eq}) \simeq -4\ nm$$

Pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, WAEGELL et OURISSON (382) mesurent $\lambda_{max} = 297$ nm et $\varepsilon = 23$.

Nous en déduisons :

$$\lambda_{max} \simeq 293\ nm\ (Br_{eq})$$

$$\lambda_{max} \simeq 327\ nm\ (Br_{ax})$$

γ - les moments dipolaires ont été mesurés (382) par la méthode de GUGGENHEIM (579), modifiée par SMITH (580) :

$$P_o = \frac{3\ v_1}{(\varepsilon + 2)^2} M_2\ \alpha - \frac{3\ v_1}{(n^2 + 2)^2} M_2\ \nu$$

P_o : polarisation d'orientation

v_1 : volume spécifique du solvant

ε : constante diélectrique du solvant

n : indice de réfraction

M_2 : masse molaire du soluté

$$\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega_2}$$

ω_2 : concentration du soluté en unité de poids par unité de poids de solution

$$\nu = \frac{\partial \omega_2}{\partial n^2}$$

$$\mu = 0{,}012812 \sqrt{P_o T}$$

Avec ce procédé, qui tient compte des interactions avec le solvant, on obtient (382) les résultats suivants :

$$\mu = 3{,}74\ D\ (C_6H_6)$$

$$\mu = 3{,}62\ D\ (CCl_4)$$

Nous calculons :

$$\mu\ (Br_{ax}) = 3{,}02\ D$$

$$\mu\ (Br_{eq}) = 4{,}28\ D$$

ce qui correspond (574) à 56,6 % de conformère à brome axial dans CCl_4. WAEGELL et OURISSON (382) attribuent, d'après l'examen de modèles moléculaires, un moment dipolaire de 2,5 D au conformère à brome axial, c'est pourquoi ils déduisent une valeur de 42 % pour la teneur en conformère à brome axial dans CCl_4.

Le résultat que nous obtenons pour la proportion de conformère à brome axial dans CCl_4 est en meilleur accord avec les résultats obtenus par les autres méthodes physiques : 67 % (UV), 55 % (IR) (382).

Nous calculons une proportion de conformère à brome axial, pour l'α-bromocyclohexanone, de 75 %. Le conformère axial est donc stabilisé par la

présence des groupements méthyle, en bon accord avec les résultats expérimentaux (382).

δ - dans l'étude de GOAMAN et GRANT (577-578), par diffraction X, l'ouverture de l'angle C - C - C en - 4 apparaît plus grande que dans nos calculs, et il y a un important pincement de l'angle C - CO - C que l'étude en solution (IR) ne montre pas (382).
De plus, la molécule ne possède pas de plan de symétrie.
Comme dans nos calculs, les angles 10 - 3 - 4 et 14 - 5 - 4 sont un peu plus grands que les angles 10 - 3 - 2 et 14 - 5 - 6. L'angle 9 - 3 - 4 est plus petit que l'angle 9 - 3 - 2, et il existe un effet "boutoir" important des méthyles sur le brome :
GOAMAN et GRANT donnent (578) :

$$H_7 - C_2 - C_1 = 111° \text{ et } H_7 - C_2 - C_3 = 116°$$

Les longueurs de liaison sont sensiblement différentes de celles que nous avons choisies :

C — Br : 1,88 Å

C = O : 1,15 Å

$C_1 — C_2$: 1,59 Å

$C_2 — C_3$: 1,55 Å

Il existe, dans l'état solide, d'importantes interactions intermoléculaires de sorte que les résultats que nous obtenons ne peuvent pas être comparés, avec rigueur, à ceux de la diffraction X.

ε - $^2J_{H_{15}H_{16}}$ et $^2J_{H_{12}H_{11}}$ sont de l'ordre de 13-14 Hz (541), ce qui correspond à des angles C - C - C compris entre 113° et 115°, selon COOKSON et ses collaborateurs (455).
Le spectre de RMN montre, pour le proton géminé avec le brome, un triplet centré à 4,25 ppm, avec des constantes de couplage :

$$^4J_{H_7H_{15}} = {}^4J_{H_7H_{11}} = 1,1 \text{ Hz (541)}$$

Les liaisons 7 — 2 — 3 — 4 — 11 ont la disposition en M ou W, nécessaire selon MEINWALD et LEWIS (581) aux couplages ^4J.

De l'identité des couplages $^4J_{H_7H_{11}}$ et $^4J_{H_{15}H_{11}}$, WAEGELL (541) conclut que la molécule possède sensiblement un plan de symétrie, c'est ce que nous retrouvons par le calcul.
On a donné (582) une autre interprétation du spectre de RMN de cette cétone, mais une étude plus complète (576) confirme les résultats précédents.
BYSTROV et STEPANYANTS (583) établissent la relation :

$$^4J = A \cos^2 \phi' \cos^2 \phi'' - B$$

^4J : constante de couplage $^4J_{H_1H_4}$

ϕ': angle dièdre $H_1 - C_1 - C_2 - C_3$

ϕ'' : angle dièdre $C_1 - C_2 - C_3 - H_4$

$B \simeq 0$

Nous calculons (A, B, fig. 61) :

$$\phi' \ (H_7 - C_2 - C_3 - C_4) = 171,36°$$

$$\phi'' \ (C_2 - C_3 - C_4 - H_{11}) = 177,00°$$

De la mesure de ^4J (1,1 Hz) (541) nous déduisons $A \simeq 1,13$:

$$^4J = 1,13 \cos^2 \phi' \cos^2 \phi''$$

c - application à la réactivité

La réduction, par le borohydrure de potassium en présence d'acide borique, conduit à la *cis* bromhydrine à hydroxyle équatorial (551), ceci correspond à une attaque axiale du conformère à brome axial du côté opposé au brome. Si l'on considère les états de transition (A) et (E) (fig. 27 p. 138), il est évident que l'état (A) est défavorisé par des interactions de torsion et par des interactions stériques $Br_{ax}...BH_4^-$, alors que, pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone non bromée, seules interviennent les interactions de torsion. Le réactif attaquant et le brome sont antipériplanaires, l'état (E) est favorisé par cet effet inductif.
Ceci explique qu'on obtienne, dans un cas, la bromhydrine à hydroxyle équatorial (551), et dans l'autre cas, l'alcool à hydroxyle axial de façon prépondérante (553).

Le calcul par la méthode de WESTHEIMER de l'α-bromocyclohexanone et de son dérivé tétraméthylé conduit donc à des résultats géométriques et énergétiques en bon accord avec les résultats expérimentaux.

présence des groupements méthyle, en bon accord avec les résultats expérimentaux (382).

δ - dans l'étude de GOAMAN et GRANT (577-578), par diffraction X, l'ouverture de l'angle C - C - C en - 4 apparaît plus grande que dans nos calculs, et il y a un important pincement de l'angle C - CO - C que l'étude en solution (IR) ne montre pas (382).
De plus, la molécule ne possède pas de plan de symétrie.
Comme dans nos calculs, les angles 10 - 3 - 4 et 14 - 5 - 4 sont un peu plus grands que les angles 10 - 3 - 2 et 14 - 5 - 6. L'angle 9 - 3 - 4 est plus petit que l'angle 9 - 3 - 2, et il existe un effet "boutoir" important des méthyles sur le brome :
GOAMAN et GRANT donnent (578) :

$$H_7 - C_2 - C_1 = 111° \text{ et } H_7 - C_2 - C_3 = 116°$$

Les longueurs de liaison sont sensiblement différentes de celles que nous avons choisies :

$C - Br$: 1,88 Å

$C = O$: 1,15 Å

$C_1 - C_2$: 1,59 Å

$C_2 - C_3$: 1,55 Å

Il existe, dans l'état solide, d'importantes interactions intermoléculaires de sorte que les résultats que nous obtenons ne peuvent pas être comparés, avec rigueur, à ceux de la diffraction X.

ε - $^2J_{H_{15}H_{16}}$ et $^2J_{H_{12}H_{11}}$ sont de l'ordre de 13-14 Hz (541), ce qui correspond à des angles C - C - C compris entre 113° et 115°, selon COOKSON et ses collaborateurs (455).
Le spectre de RMN montre, pour le proton géminé avec le brome, un triplet centré à 4,25 ppm, avec des constantes de couplage :

$$^4J_{H_7H_{15}} = {}^4J_{H_7H_{11}} = 1,1 \text{ Hz (541)}$$

Les liaisons 7 — 2 — 3 — 4 — 11 ont la disposition en M ou W, nécessaire selon MEINWALD et LEWIS (581) aux couplages ^4J.

De l'identité des couplages $^4J_{H_7H_{11}}$ et $^4J_{H_{15}H_{11}}$, WAEGELL (541) conclut que la molécule possède sensiblement un plan de symétrie, c'est ce que nous retrouvons par le calcul.

On a donné (582) une autre interprétation du spectre de RMN de cette cétone, mais une étude plus complète (576) confirme les résultats précédents.

BYSTROV et STEPANYANTS (583) établissent la relation :

$$^4J = A \cos^2 \phi' \cos^2 \phi'' - B$$

^4J : constante de couplage $^4J_{H_1H_4}$

ϕ': angle dièdre $H_1 - C_1 - C_2 - C_3$

ϕ'' : angle dièdre $C_1 - C_2 - C_3 - H_4$

$B \simeq 0$

Nous calculons (A, B, fig. 61) :

$$\phi' \ (H_7 - C_2 - C_3 - C_4) = 171{,}36°$$

$$\phi'' \ (C_2 - C_3 - C_4 - H_{11}) = 177{,}00°$$

De la mesure de ^4J (1,1 Hz) (541) nous déduisons $A \simeq 1{,}13$:

$$^4J = 1{,}13 \cos^2 \phi' \cos^2 \phi''$$

c - <u>application à la réactivité</u>

La réduction, par le borohydrure de potassium en présence d'acide borique, conduit à la *cis* bromhydrine à hydroxyle équatorial (551), ceci correspond à une attaque axiale du conformère à brome axial du côté opposé au brome. Si l'on considère les états de transition (A) et (E) (fig. 27 p. 138), il est évident que l'état (A) est défavorisé par des interactions de torsion et par des interactions stériques $Br_{ax} \ldots BH_4^-$, alors que, pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone non bromée, seules interviennent les interactions de torsion. Le réactif attaquant et le brome sont antipériplanaires, l'état (E) est favorisé par cet effet inductif.

Ceci explique qu'on obtienne, dans un cas, la bromhydrine à hydroxyle équatorial (551), et dans l'autre cas, l'alcool à hydroxyle axial de façon prépondérante (553).

Le calcul par la méthode de WESTHEIMER de l'α-bromocyclohexanone et de son dérivé tétraméthylé conduit donc à des résultats géométriques et énergétiques en bon accord avec les résultats expérimentaux.

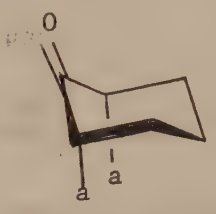
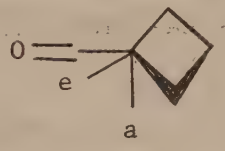
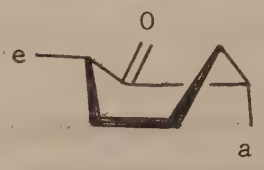
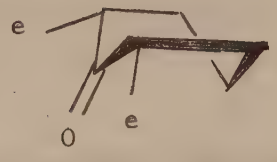
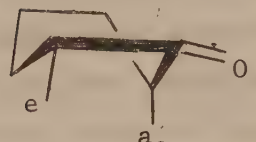
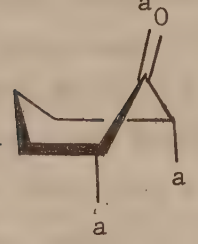
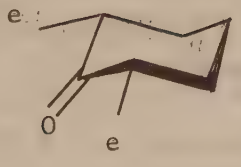
8°/ Cyclohexanone αα'-dibromée

A, B, figures 81 à 101

A - isomère *cis* (A, B, figures 81 à 84, 86 à 90, 92 à 94, 97-98-101)

a - résultats énergétiques

Nous calculons les énergies suivantes :

	$\Sigma W^{\dagger}$	$\Sigma W + W_L$	
1	10,68 (10,82)	7,96 (7,99)	
2	14,34	11,36	
4 et *6*	17,96	15,34	
5	15,73 (16,09)	12,84 (13,19)	
7 et *9*	18,33	14,54	
8	15,89 (17,15)	13,29 (14,26)	
10	8,90 (9,05)	6,47 (6,69)	

† : *voir p. 140*

Pour les conformations qui ont un plan de symétrie, nous avons porté entre parenthèses les résultats de calculs sans symétrie imposée.

Nous avons discuté (p. 55) la différence d'énergie entre les deux conformations chaise.

b - <u>résultats géométriques</u>

α - on relève pour $\nu_{C=O}$ (IR), les valeurs mesurées suivantes :

1750 cm^{-1} (Br_{dieq}) (384)

1759 cm^{-1} (Br_{dieq}) et 1713 cm^{-1} (Br_{diax}) (CCl_4) (397)

1763 cm^{-1} (Br_{dieq}) et 1718 cm^{-1} (Br_{diax}) (584)

La relation de CANTACUZENE (398) permet de prévoir, à partir des géométries que nous calculons (A, B, fig. 84-88) :

$$\Delta\nu_{C=O}\ (Br_{diax}) \simeq 8\ cm^{-1}$$

$$\Delta\nu_{C=O}\ (Br_{dieq}) \simeq 40\ cm^{-1}$$

Pour la cyclohexanone non bromée $\nu_{C=O}$ est égal à 1718 cm^{-1} (397), nous calculons alors :

$$\nu_{C=O}\ (Br_{diax}) \simeq 1726\ cm^{-1}$$

$$\nu_{C=O}\ (Br_{dieq}) \simeq 1758\ cm^{-1}$$

PETRISSANS, GROMB et DESCHAMPS (397) attribuent les écarts entre les valeurs qu'ils calculent par additivité et application des règles de JONES, et les valeurs expérimentales, à l'existence d'interactions entre les liaisons polaires très proches, et, peut-être, à une légère déformation du cycle.
Les résultats expérimentaux s'échelonnent de 1750 à 1763 cm^{-1} pour le conformère diéquatorial, et de 1713 à 1718 cm^{-1} pour le conformère diaxial, et de 1712 à 1718 cm^{-1} pour la cétone non bromée, on peut donc difficilement juger la valeur des résultats de nos calculs.
Il y a cependant, un accord satisfaisant pour le conformère diéquatorial entre la valeur que nous calculons et le résultat expérimental de PETRISSANS, GROMB et DESCHAMPS (397).
Pour le conformère diaxial, dans les calculs à 10 variables, nous relevons, pour l'angle C - CO - C :

$$\theta = 117{,}24°$$

et, dans les calculs à 27 variables :

$$\theta = 117,54°$$

Pour le conformère diéquatorial, les valeurs correspondantes de l'angle C - CO - C sont :

$$\theta = 116,46°$$

et

$$\theta = 115,60°$$

L'angle C - CO - C est donc plus grand dans le conformère diaxial que dans le conformère diéquatorial :

$$\Delta\theta = 0,78° \text{ (calcul à 10 variables)}$$

$$\Delta\theta = 1,94° \text{ (calcul à 27 variables)}$$

Il en résulte qu'il doit exister, entre les deux conformères, indépendamment de la position des bromes, une différence $\Delta\nu_{C=O}$ due à la différence des angles C - CO - C (523).

Dans la mesure où, dans les calculs à 27 variables, nous n'orientons pas les résultats par des hypothèses de symétrie a priori, notamment sur les groupes - CH_2-, - CHBr -, - CMe_2-, nous pensons que les géométries calculées avec 27 variables sont plus exactes que celles qui sont calculées avec 10 variables.

Par la relation d'HALFORD (523), on calcule :

$$\Delta\nu_{C=O} = 2,2\ \Delta\theta$$

$$\Delta\nu_{C=O} \simeq 4\ cm^{-1}$$

Avec $\nu_{C=O} = 1758\ cm^{-1}$ pour le conformère diéquatorial, nos calculs et la relation de CANTACUZENE (398) laissent alors prévoir :

$$\nu_{C=O} \simeq 1722\ cm^{-1} \text{ pour le conformère axial}$$

Il subsiste un désaccord avec les valeurs expérimentales.

PETRISSANS et ses collaborateurs (397) signalent aussi une bande de faible intensité à 1736 cm^{-1} qui subsiste malgré une purification très poussée, et qu'ils attribuent à une vibration de combinaison.

On pourrait supposer que le doublet 1736-1713 cm^{-1} est dû à une résonance de FERMI, entre la vibration de valence $\nu_{C=O}$ du conformère diaxial, attendue vers 1722 cm^{-1} et, soit l'harmonique d'une vibration fondamentale située

vers 860 cm^{-1}, soit une vibration de combinaison. Ce phénomène existe pour la *cis* dichloro-2,6 cyclohexanone (397-393), mais les deux composantes du doublet ont alors même intensité (cft. p. 142).

β - il n'y a pas de résultat connu en UV.

Par la relation que nous avons établie,

$$\Delta\lambda \simeq -5 + 38 \cos^2 \theta$$

on prévoit :

$$\Delta\lambda\ (Br_{diax}) \simeq 62 \text{ nm}$$

$$\Delta\lambda\ (Br_{dieq}) \simeq -8 \text{ nm}$$

γ - le moment dipolaire mesuré est 4,48 D (C_6H_6) à 25° C (397).

Nous calculons :

$$\mu\ (Br_{diax}) = 3{,}73 \text{ D}$$

$$\mu\ (Br_{dieq}) = 4{,}67 \text{ D}$$

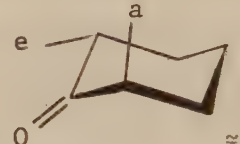
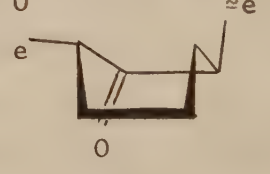
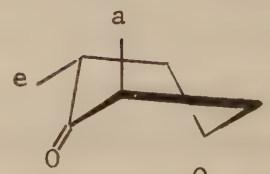
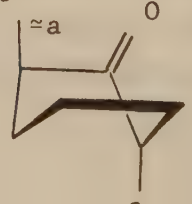
On peut en déduire (574) que le conformère diéquatorial prédomine dans la proportion de 85,4 %.

Ce résultat est un peu inférieur aux estimations faites d'après les énergies (p. 55).

B - <u>isomère *trans*</u> (A, B, figures 85-91-95-96-99-100)

a - <u>résultats énergétiques</u>

Nous calculons les énergies suivantes en kcal/mole :

	$\Sigma W^{\dagger}$	$\Sigma W + W_L$	
1 et *10*	10,65	7,64	
4 et *6*	14,91	12,50	
5 et *8*	16,70	13,46	
7 et *9*	19,98	15,93	

† : *voir p. 140*

La conformation bateau dissymétrique, à bromes équatoriaux (*4* et *6*), est plus stable que la conformation bateau symétrique.

L'isomère *trans* est légèrement plus stable que l'isomère *cis* diaxial (ΣW = 10,816 kcal, $\Sigma W + W_L$ = 7,994 kcal), mais il est déstabilisé, par rapport à l'isomère *cis* diéquatorial, par 0,94 kcal.

Or, selon COREY (384), l'équilibration en milieu acide (HBr dans CH_3COOH glacial, ou HCl dans l'éther) conduit à un mélange contenant 85 % d'isomère *trans*, la constante d'équilibre est (585) :

$$K\ (trans/cis) = 5,6$$

Nos résultats sont donc en désaccord avec l'expérience.

Ceci peut provenir d'une évaluation erronée

- des moments de groupe,
- de la constante diélectrique entre les dipôles (26).

Les dipôles C — Br présentent, dans le cas de l'isomère *trans*, un certain antiparallèlisme. Ceci est d'autant plus vrai que le cycle est plus aplati.

La liaison $C_6^{\delta+} - Br_{16}^{\delta-}$, par exemple, polarise la liaison $C_2 - Br_7$ dans le sens $C_2^{\delta+} - Br_7^{\delta-}$.

L'effet de champ du brome équatorial augmente donc, et s'ajoute à l'effet inductif des deux bromes pour diminuer le moment de liaison C = O.

De ce fait, l'énergie dipolaire est probablement surévaluée dans l'isomère *trans*.

Enfin, entre les deux dipôles C — Br, s'interpose le plan du cycle, et on ne sait rien des perturbations créées sur la constante diélectrique et sur l'induction mutuelle de ces dipôles.

Les travaux de HAGEMAN et HAVINGA, sur les mesures de moments dipolaires (586) mettent en lumière la difficulté d'estimer les effets inductifs.

Par ailleurs, il existe une différence d'entropie importante entre les deux isomères *cis* et *trans*. On peut faire le calcul suivant :

	cis	*trans*
entropie de mélange $-R \sum_i Ni \log Ni$	$\simeq 0$	0
entropie due à la symétrie $-R \log \sigma$	0	0
entropie due à l'isomérie optique $R \log 2$	0	1,38

R : constante des gaz parfaits

Mi : fraction molaire

σ : nombre de symétrie

les isomères *cis* diaxial et diéquatorial ont les mêmes éléments de symétrie $\sigma = 1$; les deux isomères *trans*, inverses optiques, ont aussi les mêmes éléments de symétrie, $\sigma = 1$.

On doit ajouter les termes entropiques de vibration, translation et rotation.

Ces remarques réduisent l'écart entre le calcul et l'expérience mais le désaccord subsiste.

b - résultats géométriques

α - on prévoit, d'après la relation de CANTACUZENE (398) :

$$\Delta\nu_{C=O} \simeq 19 \text{ cm}^{-1}$$

Selon COREY (384), $\nu_{C=O} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ pour la cétone *trans* dibromée, et 1712 cm^{-1} pour la cétone non substituée,

$$\Delta\nu_{C=O} = 20 \text{ cm}^{-1}$$

l'accord est donc satisfaisant.

β - sur le spectre RMN, GARBISCH (389) mesure :

$$\frac{1}{2} \left| J_{H_8H_9} + J_{H_8H_{10}} \right| = 11{,}1 \text{ Hz}$$

A l'aide de la relation d'ABRAHAM et HOLKER (446), nous calculons :

$$\frac{1}{2} \left| J_{H_8H_9} + J_{H_8H_{10}} \right| = 9 \pm 1 \text{ Hz}$$

L'accord avec la valeur mesurée n'est pas mauvais.

Le spectre UV et le moment dipolaire ne sont pas connus.

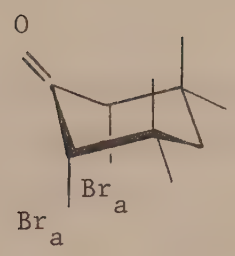
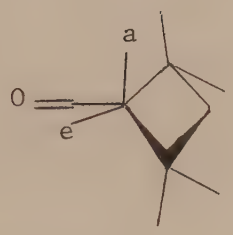
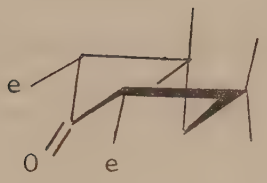
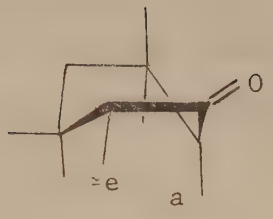
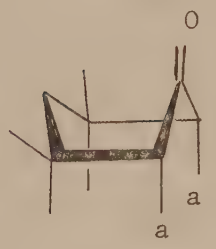
9°/ Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone $\alpha\alpha'$-dibromée

A, B, figures 102 à 121

A - isomère *cis* (A, B, 102-107-109-111-113-115-117-119-120)

a - résultats énergétiques

Nous calculons les énergies suivantes :

	$\Sigma W^{\dagger}$	$\Sigma W + W_L$	
1	28,57 (29,32)	27,19 (28,03)	
2	36,44	35,94	
4 et *6*	41,96	41,34	
5	40,69 (42,79)	40,30 (42,45)	
7 et *9*	42,03	41,78	
8	(46,70)	(46,46)	
10	25,18 (26,14)	24,97 (25,94)	

† *: voir p. 140*

Pour les conformations qui ont un plan de symétrie, les valeurs portées entre parenthèses sont les résultats de calculs sans symétrie imposée.

Il n'y a pas d'équilibre conformationnel, le conformère diéquatorial est seul présent, comme l'ont montré l'étude en laboratoire (382-541-80), et aussi, en phase solide, la diffraction X (577-578).

b - résultats géométriques

α - on mesure :

$$\nu_{C=O} = 1754 \text{ cm}^{-1} \ (CCl_4) \ (80\text{-}382)$$

par le calcul on est conduit à :

$$\nu_{C=O} = 1718^{\dagger} + \Delta\nu_{C=O} = 1757 \text{ cm}^{-1}$$

† : fréquence d'absorption de la cétone non bromée (382).

β - l'expérience donne :

$$\lambda_{max} = 274 \text{ nm } (80)$$

Pour la cétone non bromée, on mesure λ_{max} = 288 nm (Et OH) (382).
La relation que nous avons établie (p. 145) conduit à prévoir :

$$\lambda_{max} \simeq 289 \text{ nm}$$

Cette valeur est supérieure à la valeur expérimentale. Cependant, il faut tenir compte du fait que les valeurs expérimentales pour les cétones, bromée et non bromée, ne sont pas mesurées par les mêmes auteurs.

γ - le moment dipolaire calculé est 4,71 D, en bon accord avec l'expérience (382) :

$$\mu = 4{,}75 \text{ D } (C_6H_6)$$

$$\mu = 4{,}69 \text{ D } (CCl_4)$$

δ - le spectre de RMN montre un singulet à 274 Hz du TMS, attribué (541) aux protons H_8 et H_{16}.
WAEGELL (541) en déduit que la molécule possède probablement un plan de symétrie.
Les protons H_{11} et H_{12} donnent un doublet fin et intense à 123 Hz :

$$^2J_{H_{11}H_{12}} = -14{,}7 \text{ Hz } (455)$$

Ceci correspond à un angle $C_3 - C_4 - C_5$ d'environ 116°, un peu supérieur à la valeur calculée.

ε - dans l'étude de GOAMAN et GRANT (577-578), par diffraction X, on ne retrouve pas de plan de symétrie, mais les écarts sont faibles. Il y a un effet "boutoir" des méthyles sur les bromes : les angles $Br_7 - C_2 - C_3$ et $Br_{15} - C_6 - C_5$ mesurent 112° et 113°, alors que les angles $Br_7 - C_2 - C_1$ et $Br_{15} - C_6 - C_1$ mesurent 111° et 108°.
Nous calculons des différences de même signe, cependant moins prononcées. La réduction des angles C - CO - C, $C_2 - C_3 - C_4$ et $C_4 - C_5 - C_6$, par rapport à la cyclohexanone dibromée, est plus importante que dans nos calculs :

angles	diffraction X (578)	calculs
C - CO - C	111°	116,20°
$C_2 - C_3 - C_4$	104°	109,95°
$C_4 - C_5 - C_6$	104°	109,71°

Les résultats des calculs sont en meilleur accord avec la fréquence IR, $\nu_{C=O}$, et le moment dipolaire, c'est-à-dire avec le comportement en phase moins condensée. Ceci découle naturellement des hypothèses de calcul.

c - application à la réactivité

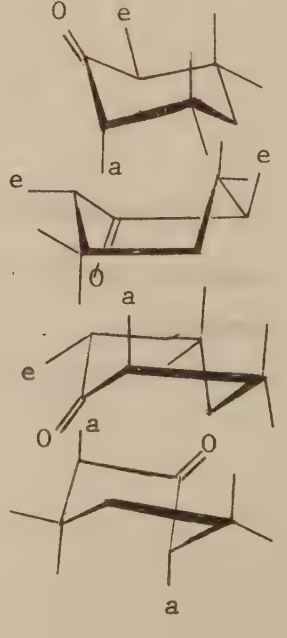
La réduction par le borohydrure de potassium en présence d'acide borique, conduit à la *cis* bromhydrine à hydroxyle axial, résultant d'une attaque équatoriale du carbonyle sur la face la moins encombrée (541).

B - isomère *trans* (A, B, figures 108-112-116-118-121)

a - résultats énergétiques

Les énergies calculées sont les suivantes en kcal/mole :

	ΣW^+	$\Sigma W + W_L$
1 et *10*	27,93	26,61
4 et *6*	41,54	41,30
5 et *8*	44,47	43,82
7 et *9*	45,72	44,84



+ : *voir p. 140*

La conformation bateau dissymétrique à bromes équatoriaux (*4* ou *6*) est plus stable que la conformation bateau symétrique (*5* ou *8*). La différence est 2,52 kcal. Elle n'était que de 0,96 kcal, dans le cas de la cétone non méthylée.

On peut conclure, de la comparaison de ces chiffres, que la conformation bateau dissymétrique à bromes équatoriaux est stabilisée par la présence des méthyles.

Remarque : de même, l'isomère chaise à bromes *cis* diéquatoriaux est stabilisé par rapport à l'isomère *trans* et par rapport à l'isomère *cis* diaxial, dans la cétone tétraméthylée (tableau 20). On observe donc une destabilisation des substituants axiaux en αα' du carbonyle sur la face opposée aux groupements méthyles.

	$\Sigma W_{cis}{}_{diax} - \Sigma W_{cis}{}_{dieq}$	$\Sigma W_{trans} - \Sigma W_{cis}{}_{dieq}$
cyclohexanone αα'-dibromée	1,498 kcal	1,169 kcal
dérivé méthylé	2,219 kcal	1,637 kcal

TABLEAU 20 : destabilisation du brome axial en α du carbonyle dans la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone dibromée.

Pour les composés cis, nous avons utilisé les résultats des calculs à 10 variables, plus précis en ce qui concerne les énergies.

b - résultats géomériques

α - on mesure :

$$\nu_{C=O} = 1730 \text{ cm}^{-1} \quad (CCl_4) \quad (80)$$

$$\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1} \quad (CCl_4) \quad (382)$$

A l'aide de la relation de CANTACUZENE (398), on calcule :

$$\nu_{C=O} = 1715^{\dagger} + \Delta\nu_{C=O} \simeq 1738 \text{ cm}^{-1}$$

† : valeur mesurée pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone (80).

β - dans l'alcool éthylique, on mesure :

$$\lambda_{max} = 307 \text{ nm et } \varepsilon = 137 \quad (80)$$

Selon nos calculs, λ_{max} est attendu à :

$$\lambda_{max} = 286^{\dagger} + \Delta\lambda \simeq 301 \text{ nm}$$

γ - le moment dipolaire mesuré est 4,18 D (C_6H_6) (382), alors qu'on calcule ici 3,72 D.

L'inversion de la conformation chaise *trans* se produit un grand nombre de fois par seconde à la température de la mesure, de sorte que la valeur expérimentale correspond à la valeur moyenne de $\overline{\mu}^2$. Or, au cours de l'inversion, la molécule passe par des formes bateau déformé et croisées dans lesquelles, le moment dipolaire se raproche de celui de l'isomère *cis* diéquatorial (tableau 17 p. 127). Cette ramarque peut, en partie, corriger le désaccord entre les résultats expérimentaux et ceux du calcul.

On a rassemblé dans le tableau 19, les résultats énergétiques concernant les diverses conformations pour la cyclohexanone et la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, non bromées, α-bromées et αα'-dibromées.

TABLEAU 19 : résultats énergétiques-cyclohexanones

	chaise	bateau symétrique	bateau dissymétrique	croisée
C^+	1,487 (0,943) ††	7,465 (7,017)	8,239	6,162
TMC^+	19,294 (18,586)	33,416 (30,615)	35,780	26,401

	$C\alpha^+$	$TMC\alpha^+$
chaise ax (8) ††††	3,901	22,944
chaise eq (7)	4,783	22,867
bateau ax (8)	9,860	37,138
bateau eq (7)	10,675	37,281
croisée (7)	7,965	31,418
croisée (8)	7,695	
bateau déformé (8)		30,365
bateau dissymétrique (7)	(14,815) †††	39,137 (39,412)
bateau dissymétrique (8)	(13,402)	35,595 (35,702)
bateau dissymétrique (15)	(13,700)	33,766 (33,946)
bateau dissymétrique (16)	(14,082)	35,214 (35,686)

.../...

TABLEAU 19 (suite)

	Cαα'[†]	TMCαα'[†]	
chaise dieq (7-15)[††††]	6,693 (6,466)[††]	25,936 (24,973)	ISOMERE *CIS*
chaise diax (8-16)	7,994 (7,964)	28,027 (27,192)	
bateau dieq (7-15)	13,188 (12,841)	42,447 (40,304)	
bateau diax (8-16)	14,261 (13,285)	46,461	
croisée (7-15) (8-16)	11,363	35,941	
bateau déformé (7-15) (8-16)	13,040	37,848 35,033	
bateau dissymétrique (7-15) (8-16)	14,537 15,342	41,785 41,435	
chaise *trans* (7-16)	7,635	26,616	ISOMERE *TRANS*
bateau *trans* (7-16)	13,457	43,822	
bateau dissymétrique (7-16) (8-15)	15,930 12,500	44,841 41,300	
bateau déformé (7-16) (8-15)	15,503 12,262	34,462	

[†] : C *cyclohexanone*

TMC *tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone*

Cα *et* TMCα *cyclohexanone et tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone α-bromées*

Cαα' *et* TMCαα' *cyclohexanone et tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone αα'-dibromées*

[††] : *entre parenthèses figure le résultat de calculs à 10 variables*

[†††] : *on donne dans le tableau* $\Sigma W + W_L$, *entre parenthèses figure* ΣW *seul*

[††††] : *ces chiffres indiquent la position des bromes*

Pour la précision se rapporter à l'annexe A.

Il résulte de cette étude que la méthode de WESTHEIMER conduit à des résultats satisfaisants, quant à la géométrie et quant à l'énergie, pour les cyclohexanones, substituées ou non par des groupements non polaires. En ce qui concerne les cyclohexanones substituées par des groupements polaires, brome par exemple, les résultats obtenus pour les dérivés mono- ou *cis* disubstitués sont encore satisfaisants.

Quand les effets électrostatiques sont importants, notamment pour expliquer des différences de stabilité, comme dans les dérivés *trans* disubstitués par rapport aux dérivés *cis* disubstitués, les résultats s'écartent de l'expérience.

Ceci montre que la méthode de WESTHEIMER ne peut être étendue qu'avec prudence aux composés dans lesquels les effets stériques ne sont pas prédominants, ou dans lesquels les liaisons sont délocalisées.

CHAPITRE IV

SYSTEME DU BICYCLO (3.1.1) HEPTANE

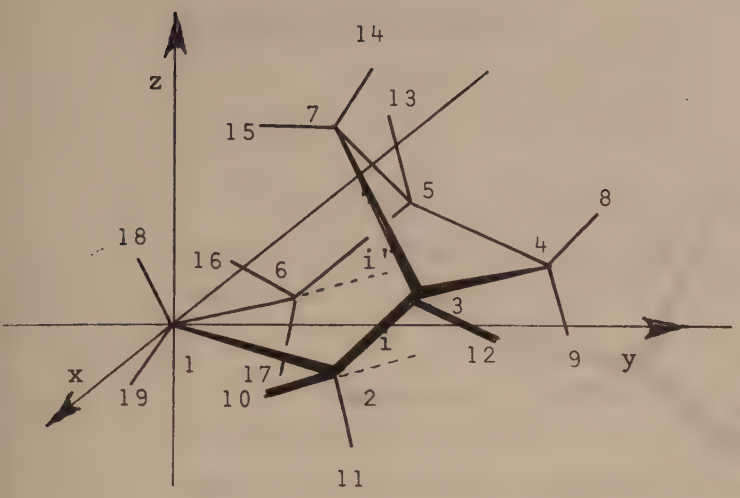
RESUME :

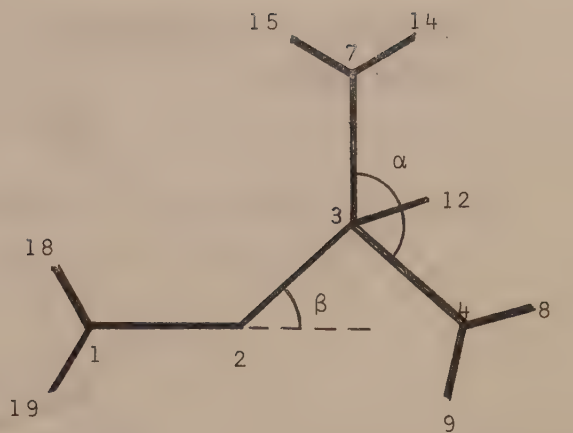
Nous calculons les conformations de quelques dérivés du pinane, et nous comparons les résultats aux informations expérimentales qui concernent :
- la structure (diffraction électronique, spectres IR, UV, RMN),
- la réactivité (réduction des cétones par les hydrures métalliques).

Les dérivés saturés, hydrocarbure et alcools, ont une conformation privilégiée rigide à cycle hexagonal gem-diméthylé chaise, alors que les dérivés carbonylés en - 2 et - 3 ont une conformation privilégiée rigide à cycle hexagonal gem-diméthylé bateau†.
Dans tous les cas, ce cycle est aplati, et les liaisons en - 2 et - 4 ont un caractère axial ou équatorial atténué.
L'aplatissement du cycle, dans le cas des alcools, est comparé aux déplacements chimiques, et aux constantes de couplage des protons méthine géminés au groupement hydroxyle.

Les monoterpènes à squelette de pinane se trouvent dans les essences végétales, notamment de conifères, ainsi que dans quelques algues et insectes (587-588), et ils peuvent être aisément transformés en un grand nombre de dérivés du bicyclo (3.1.1) heptane.

† par la suite, les termes chaise ou bateau s'appliqueront toujours au cycle le plus substitué.

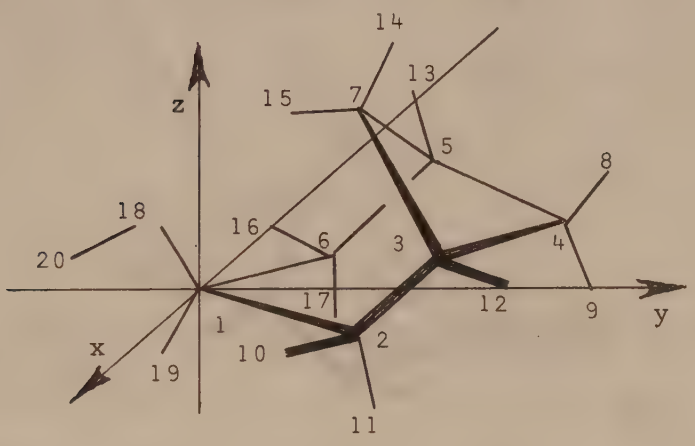




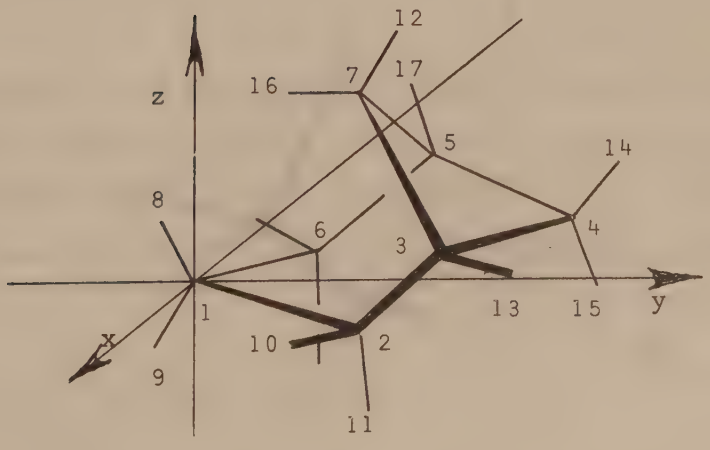
projection dans le plan yz

(diméthyl-6,6) bicyclo (3.1.1) heptane

14 variables



bicyclo (3.1.1) heptanol-3



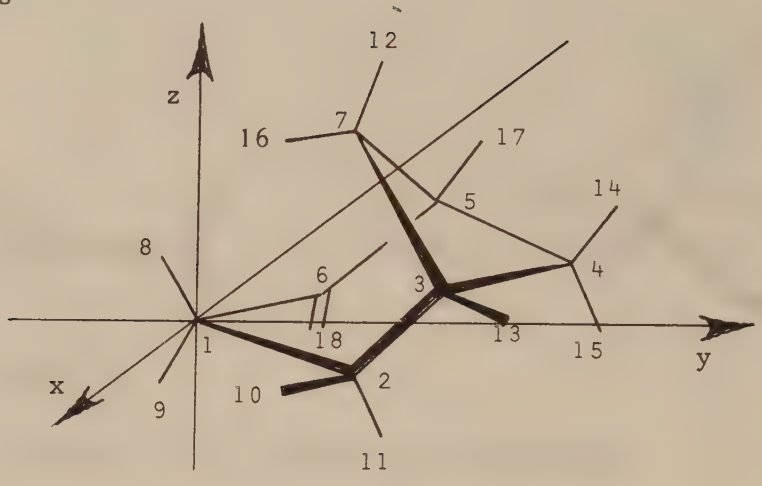
(diméthyl-6,6) bicyclo (3.1.1) heptane

31 variables

Figure 28 (suite)

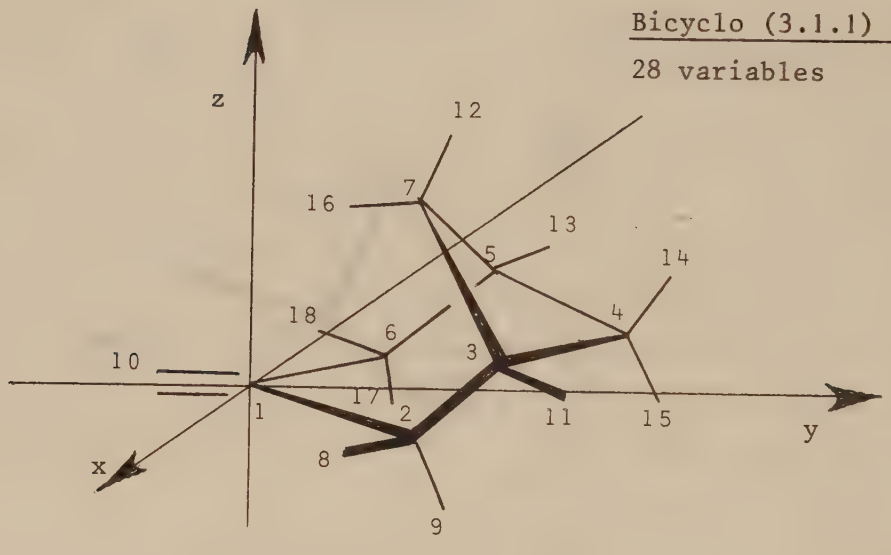
Bicyclo (3.1.1) heptanone-2

28 variables



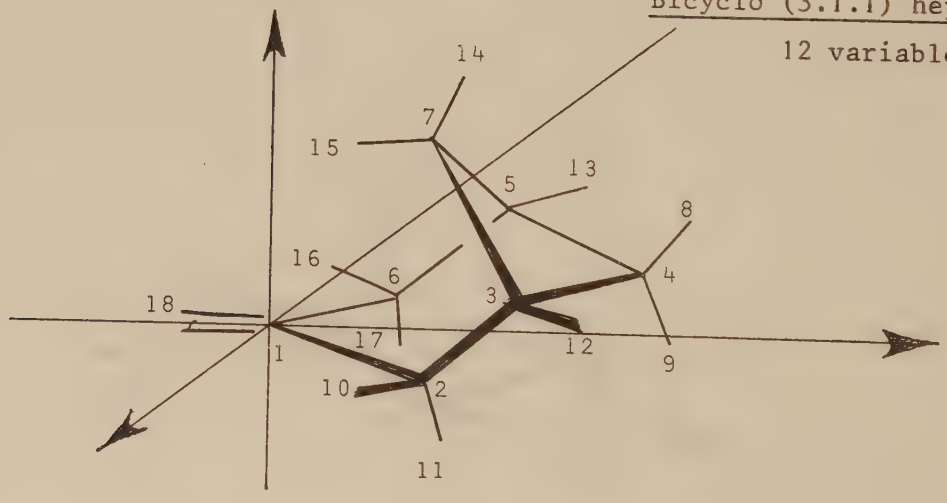
Bicyclo (3.1.1) heptanone-3

28 variables



Bicyclo (3.1.1) heptanone-3

12 variables



1°/ Bicyclo (3.1.1) heptane

A, B, figures 129 à 133

Les calculs à 14 variables sont effectués avec un programme qui impose un plan de symétrie passant par les atomes 1, 4, 7, 8, 9, 14, 15.
Les groupes méthylènes ont un plan de symétrie :

angle 1 - 2 - 10 = angle 10 - 2 - 3

Les angles 12 - 3 - 4 et 12 - 3 - 7 sont égaux.
Nous avons utilisé la numérotation de la figure 28 (p. 169) qui ne correspond pas à la numérotation officielle (IUPAC), mais qui permet d'utiliser, en partie, les programmes de calcul établis dans les cas du cyclohexane et de la cyclohexanone, pour l'un des cycles hexacarbonés.
Pour les longueurs de liaison $C_1 - C_2$ et $C_3 - C_4$, nous avons utilisé les résultats de l'étude de DALLINGA et TONEMAN (589), par diffraction électronique :

$$C_1 - C_2 = 1{,}534 \text{ Å}$$
$$C_3 - C_4 = 1{,}553 \text{ Å}$$

Pour la longueur $C_2 - C_3$, nous avons utilisé, dans un premier calcul, le résultat de cette étude :

$$C_2 - C_3 = 1{,}511 \text{ Å}$$

et, dans un autre calcul, la valeur :

$$C_2 - C_3 = 1{,}536 \text{ Å}$$

issue des résultats de l'étude par diffraction électronique des décalines (590). Selon cette étude, et en accord avec les observations habituelles (167), les longueurs de liaison en jonction de cycle sont plus grandes que les autres.
Les longueurs de liaison $C_4 - H$ et $C_7 - H$ sont celles du cyclobutane (589-591-592) :

$$C_4 - H = 1{,}091 \text{ Å}$$

La longueur $C_3 - H$ est celle du carbone tertiaire de l'isobutane (138) :

$$C_3 - H = 1{,}108 \text{ Å}$$

On peut considérer le bicyclo (3.1.1) heptane, soit comme un cyclohexane ponté par un méthane, soit comme un cyclobutane ponté par un propane (fig. 29).

Figure 29

KITAYGORODSKY (12-13) calcule la géométrie du bicyclo (3.1.1) heptane, avec des longueurs de liaison C — C, égales entre elles (1,53 Å), et des longueurs de liaison C — H, égales entre elles (1,08 Å), c'est-à-dire en conformation cyclohexane ponté.

Des comparaisons thermochimiques avec les cyclobutane et cyclohexane, avaient conduit SEUBOLD (593) à la conclusion que les molécules à squelette de pinane étaient des cyclobutanes pontés par un propane, plutôt que des cyclohexanes pontés par un méthane.

C'est ce qu'ont confirmé l'étude par diffraction électronique (589), et l'ensemble des spectres de RMN sur les dérivés du pinane (444-594-595).

résultats géométriques

Nous trouvons deux conformations d'énergie minimale égale avec le carbone 1 de part et d'autre du plan 3 - 2 - 6 - 5.

Nous calculons, selon les paramètres et les hypothèses de symétrie employés dans le calcul :

$\alpha^{\dagger} = 147°$	$\beta^{\dagger} = 28°$	(fig. B, 129)
$\alpha = 143{,}5°$	$\beta = 24°$	(fig. B, 130)
$\alpha = 147°$	$\beta = 22°$	(fig. B, 133)

† : voir figure 28 (p. 169)

Les valeurs expérimentales (589) sont 137,3° et 37,0°.

Nous calculons pour les angles :

angle 2 - 3 - 7	angle 7 - 3 - 4	
108,57°	90,72°	(fig. B, 129)
108,98°	91,23°	(fig. B, 130)
108,56°	91,68°	(fig. B, 133)

Les valeurs expérimentales (589) sont 110,9° et 84,9°.
Il semble donc que les paramètres que nous utilisons surestiment l'énergie répulsive entre les centres 4 et 7, entraînant par voie de conséquence, des valeurs trop faibles des angles β et 2 - 3 - 7.

2°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptane (apopinane ou norpinane)

A, B, figures 122 à 128

Nous avons utilisé dans différents calculs, pour la longueur de liaison $C_1 - C_2$, soit la valeur 1,534 Å (589), soit la valeur 1,532 Å issue des résultats de diffraction électronique sur les décalines et décalones (590-179).
La longueur de liaison $C_3 - C_7$ est celle du cyclobutane (1,548 Å) (592), de même $C_7 - H$ (1,092 Å).
Nous avons distingué les longueurs $C_3 - C_7$ et $C_3 - C_4$ pour tenir compte de la substitution du carbone 4 par deux méthyles (164-165) :

$$C_3 - C_7 = 1{,}548 \text{ Å}$$
$$C_3 - C_4 = 1{,}550 \text{ Å}$$

résultats énergétiques

Nous trouvons une conformation privilégiée et unique avec le carbone 1 déplacé vers le pont méthylène au-dessus du plan 2 - 3 - 6 - 5. Le cycle hexagonal gem-diméthylé est en conformation chaise. Cette conformation avait été proposée par BANTHORPE et WHITTAKER (595-597) à partir de l'étude des produits de transposition et de la chimie de dérivés du pinane (598 à 604), et à partir des spectres de RMN (594-605).
Par calorimétrie, l'énergie de contrainte du cyclobutane est évaluée à 26,2 kcal (82-606 à 609). Aucun résultat n'est connu sur l'apopinane.
Si on considère que les interactions stériques sont plus sévères et plus nombreuses que celles du cyclobutane, l'énergie que nous calculons, ne paraît pas excessive.
Avec les fonctions utilisées lors d'un précédent travail (332) (cft. A, B, fig. 128), nous calculons un minimum à 133 kcal, lorsque l'apopinane est en conformation bateau du cycle hexagonal gem-diméthylé.
Ces fonctions conduisent à une différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cyclohexane égale à 12 kcal.

En réduisant arbitrairement la dureté de la fonction C...Me, et en accroissant la longueur de liaison $C_1 - C_2$ de 0,002 Å seulement, la différence, entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal gem-diméthylé de l'apopinane, est abaissée de 42 à 9 kcal. Ceci montre l'importance des calculs préliminaires, et invite à une grande prudence dans l'interprétation des résultats énergétiques.

3°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-2 (nopinone)

A, B, figures 134-135

Les longueurs de liaison sont :

$C_1 - C_2$ = 1,532 Å (179)

$C_2 - C_3$ = 1,536 Å (179-590)

$C_3 - C_4$ = 1,548 Å (592)

$C_6 - C_5$ = 1,515 Å ($C_6 - C_5$ est plus grande que $C_1 - C_6$ pour tenir compte de la substitution du carbone 5).

$C_3 - C_7$ = 1,550 Å (592)

$C_1 - C_6$ = 1,510 Å (184)

$C_6 = O$ = 1,225 Å (179)

Les longueurs de liaison C — H sont celles de l'apopinane.

a - résultats énergétiques

Nous trouvons deux minima, géométriquement très voisins. La conformation privilégiée a le carbone 1 tourné vers le pont gem-diméthyle par rapport au plan moyen 2 - 3 - 6 - 5.

Sur la base de calculs a priori incomplets, BESSIERE-CHRETIEN et GRISON (75) concluent aussi à l'absence d'équilibre conformationnel, mais dans la conformation privilégiée, le cycle hexagonal gem-diméthylé serait chaise (615).

b - résultats géométriques

α - on mesure (610 à 612) :

$$\nu_{C=O} = 1717 \text{ cm}^{-1}$$

A l'aide de la relation d'HALFORD (523), avec :

$$\theta (C - CO - C) = 116,60° \text{ (A, B, fig. 134)}$$

on calcule :

$$\nu_{C=O} \simeq 1718 \text{ cm}^{-1}$$

en bon accord avec la valeur mesurée.

β - des constantes de couplage, pour le fragment $C_1 - C_2$, ont été mesurées, à ± 0,3 Hz (605) :

$$J_{aa} = 8,5 \text{ Hz} \qquad J_{ea} = 2,2 \text{ Hz}$$

$$J_{ae} = 11 \text{ Hz} \qquad J_{ee} = 7 \text{ Hz}$$

Les auteurs attirent l'attention sur le fait qu'il s'agit de déterminations au premier ordre, et que l'incertitude est augmentée par la largeur des signaux.

Cependant, ces valeurs sont en faveur d'une conformation plus plate que celle que nous calculons. Selon nos calculs, J_{aa} devrait être à peine supérieur à J_{ee}, et petit :

$$J_{aa} \simeq 1 \text{ à } 3 \text{ Hz (444)}$$

et J_{ae} devrait être à peine inférieur à J_{ea}, et voisin de 10 Hz.

Les mêmes auteurs (605) donnent :

$$|J_{H_8H_9}| = 19,5 \text{ Hz}$$

$$|J_{H_{14}H_{15}}| = 10,0 \text{ Hz}$$

Ceci correspond à un angle 8 - 1 - 9 inférieur à l'angle 14 - 4 - 15, comme nous le calculons, mais la différence entre ces angles semble plus grande que dans nos calculs.

c - <u>application à la réactivité</u>

Selon WINSTEIN et HOLNESS (613), la réduction par Al Li H_4 conduit à l'alcool dans lequel le groupement hydroxyle est en *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, alors que la réduction par la méthode de MERWEIN - PONNDORF - VERLEY donne essentiellement le nopinol à hydroxyle en *trans*.

Cependant, BARETTA (610) obtient, par la seconde méthode, 36 % de nopinol *cis* et seulement 20 % de nopinol *trans*.

La réduction par Na B H_4 donne (610) 90 % de nopinol *cis* et 5 % de nopinol *trans*.

La réduction du carbonyle peut conduire à l'alcool *cis* ou *trans* suivant que l'attaque a lieu du côté du pont méthylène (fig. 30 (E)), ou du côté du pont gem-diméthylé (fig. 30 (A)) (553-555).

La réduction de MERWEIN - PONNDORF - VERLEY est connue pour donner une plus forte proportion d'alcool résultant d'une attaque équatoriale (614). Sur la conformation privilégiée, le cycle 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 est chaise très aplatie (B, fig. 134), l'attaque "axiale" du côté du pont méthylène conduit à l'état de transition (E) (fig. 30), l'attaque "équatoriale", du côté du pont gem-diméthyle conduit à l'état (A).

L'état (A) est défavorisé :

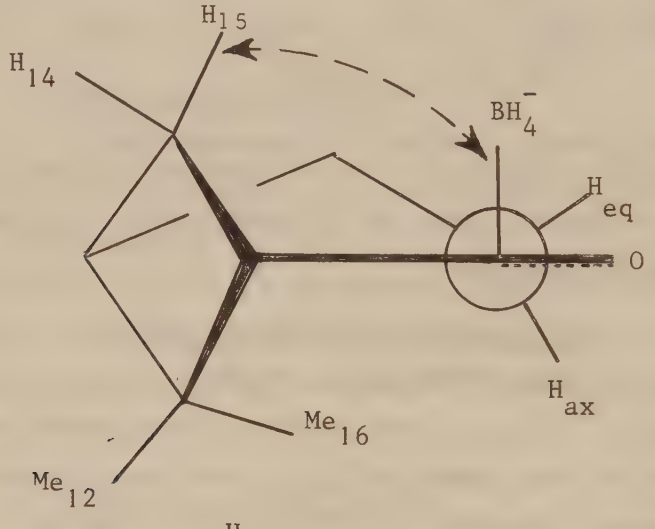
- d'une part, par des interactions de torsion, mais l'aplatissement du cycle entraîne une ouverture des dièdres O - C - C - H_{eq} et H_{ax} - C - C - BH_4 par rapport à la cyclohexanone (fig. 27),
- d'autre part, par des interactions stériques Me...BH_4^-.

Ces dernières sont d'autant plus sévères que le cycle est plus aplati, tandis que les interactions BH_4^-...H dans l'état (E) s'atténuent au fur et à mesure que le cycle est plus plat.

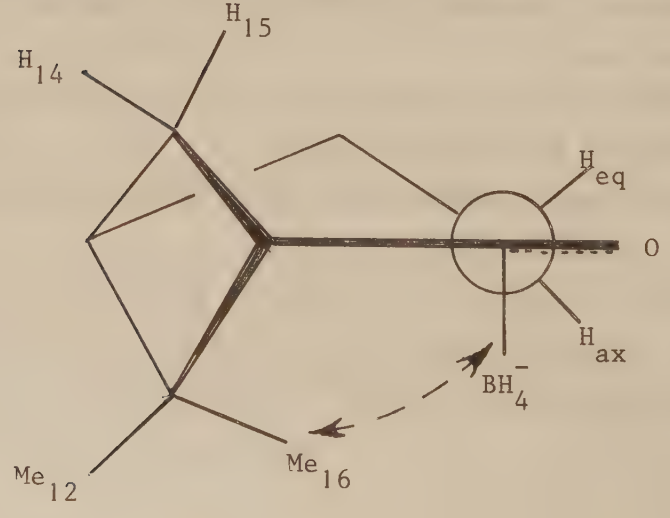
Il s'en suit que l'attaque "axiale", du côté du pont méthylène, est favorisée, et conduit de préférence au nopinol *cis*, en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Figure 30

(E)



(A)



Si la nopinone était en conformation privilégiée chaise aplatie, sur la figure 30, les méthyles seraient en 14 et 15, et les hydrogènes en 12 et 16. Dans l'état de transition (A), l'aplatissement du cycle soulagerait la contrainte de torsion, et il y aurait une interaction stérique $H_{16}...BH_4$. Dans l'état de transition (E), il y aurait une interaction stérique $Me...BH_4^-$ atténuée, il est vrai, par l'aplatissement du cycle.
Les différences de contrainte entre ces deux états de transition ne sont pas incompatibles avec les proportions d'alcools *cis* et *trans* obtenues expérimentalement (610).

4°/ Triméthyl-4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-2

A - verbanone

A, B, figures 136-137

Le méthyle porté par le carbone 2 (fig. 28) est *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.

a - résultats énergétiques

La conformation à cycle hexagonal gem-diméthylé bateau est favorisée à 98 % :

$\Delta\Sigma W = 2,1$ kcal

Or, les fonctions du tableau 8 surestiment la différence d'énergie entre les conformations chaise et croisée (616) pour la cyclohexanone.
On pourrait alors penser que l'écart que nous calculons, entre les conformations chaise et bateau, pour la verbanone, est excessif ou même inversé. Il faut encore considérer qu'il s'agit, dans ce cas, d'une conformation "bateau dissymétrique".
La conformation "bateau dissymétrique" de la cyclohexanone, et de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone est moins stable que la conformation bateau symétrique, mais ce n'est pas exact pour les cétones substituées en αα' du carbonyle.
Ces remarques demandent que l'on considère avec prudence les résultats des calculs.

b - résultats géométriques

α - REGAN (620) mesure pour $\nu_{C=O}$ 1707 cm^{-1}.

Nous calculons 1717,5 cm^{-1}, l'accord est donc mauvais.

β - les angles i et i' (fig. 28) (p. 169) mesurent 2,04° et 5,13°, on calcule 3,08° et 6,34° dans le cas de la nopinone ; la molécule est donc ici plus aplatie.

γ - ABRAHAM et ses collaborateurs (605) déduisent du spectre RMN les valeurs suivantes pour les constantes de couplage :

$J_{H_{13}H_{10}} = 2$ Hz

$J_{H_{10}H_{1eq}} = 6$ Hz

$J_{H_{13}H_{14}} = 5{,}5$ Hz

$^2J_{H_9H_8} = 18{,}5$ Hz

$^2J_{H_{14}H_{15}} = 8{,}5$ Hz

Les valeurs de ^2J montrent que la différence entre les angles 8 - 1 - 9 et 14 - 4 - 15 diminue par rapport à la nopinone, les résultats des calculs sont en accord avec cette observation.
La valeur $J_{H_{10}H_{1eq}}$ (6 Hz), soit $J_{H_{10}H_9}$ sur la figure B, 136, soit $J_{H_{10}H_8}$ sur la figure B, 137, correspond, d'après la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444) à des angles dièdres d'environ 40° ou 135°.
La conformation est alors, soit un bateau plus aplati, soit une chaise moins aplatie que ce que nous calculons, les termes chaise et bateau se rapportent toujours au cycle hexagonal gem-diméthylé.
ABRAHAM et ses collaborateurs (605) signalent qu'il existe une grande incertitude sur les valeurs qu'ils rapportent, mais penchent pour une conformation chaise, ceci est en désaccord avec les résultats de nos calculs.

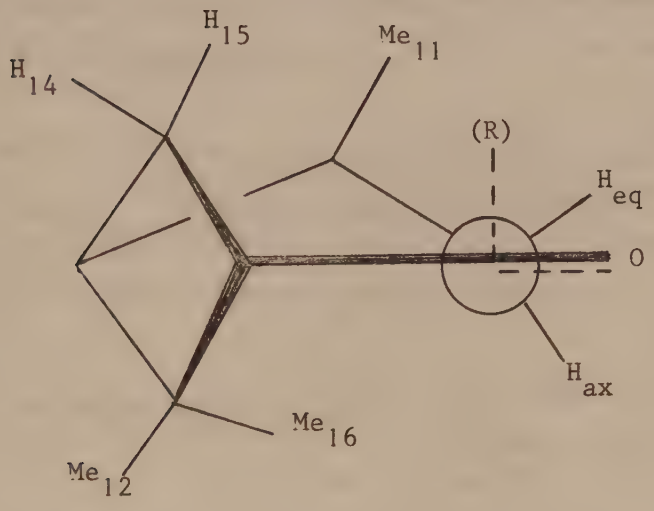
c - <u>application à la réactivité</u>

La réduction par Al Na H_2 (MeO) (EtO) conduit à l'alcool à hydroxyle *cis* par rapport au pont gem-diméthyle (620).

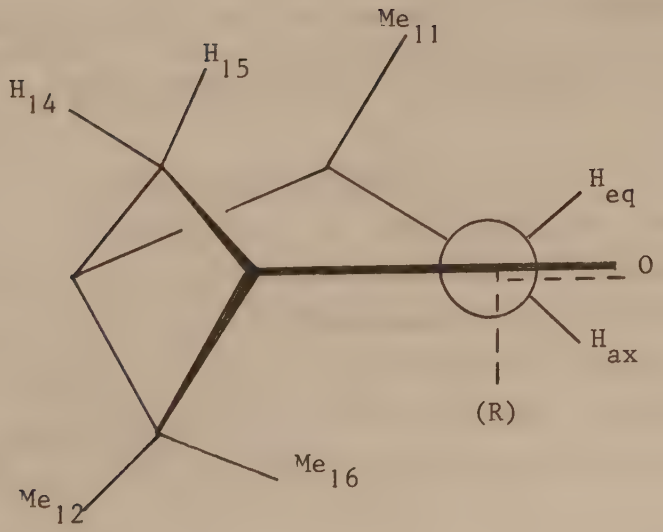
L'état de transition (A) (fig. 31) est défavorisé par les interactions stériques entre le réactif et le méthyle en 16, tandis que l'état de transition (E) est défavorisé par l'interaction entre le réactif et l'hydrogène H_{eq} en 15, et par l'interaction entre le réactif et le méthyle en 11.
A cause de l'aplatissement du cycle, la liaison $C_2 - Me_{11}$ est "pseudo-équatoriale", de sorte que l'état de transition (E) demeure privilégié.

Figure 31

(E)



(A)



B - isoverbanone

A, B, figures 138-139

Le méthyle porté par le carbone 2 (fig. 28 p. 169) est *cis* par rapport au groupement gem-diméthyle.

a - résultats énergétiques

L'isomère *trans* (verbanone) est énergétiquement favorisé.

L'isoverbanone existe préférentiellement en conformation bateau du cycle hexagonal gem-diméthylé. La différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau est 1,65 kcal, ce qui correspond à 95 % de conformation bateau.

b - résultats géométriques

α - REGAN (620) mesure pour $\nu_{C=O}$ 1705 cm^{-1}, alors que nous calculons :

$$\nu_{C=O} \simeq 1717\ cm^{-1}$$

β - les constantes de couplage rapportées (605) diffèrent peu de celles de la verbanone :

$J_{H_{13}H_{10}} = 2,2$ Hz $\qquad J_{H_{13}H_{14}} = 5,7$ Hz

$J_{H_{10}H_{1ax}} = 4,8$ Hz $\qquad J_{H_{10}H_{1eq}} = 10,5$ Hz

Dans la verbanone et l'isoverbanone, on a mis en évidence un couplage $^4J_{H_{13}H_{17}}$, entre les protons en tête de pont (605) :

$$^4J_{H_{13}H_{17}} = 5,5 \text{ Hz}$$

La disposition de la série de liaisons 13 - 3 - 7 - 5 - 17 ou 13 - 3 - 4 - 5 - 17 n'est pas exactement en M ou W (581).

Un tel couplage a été signalé entre protons en tête de pont dans d'autres dérivés du pinane (595), et entre protons séparés par quatre liaisons dans des dérivés du cyclobutane (617-618). Dans ce dernier cas, on a observé :

$$^4J_{cis} = 4,6 \text{ Hz}$$

$$^4J_{trans} = - 2,8 \text{ Hz}$$

Le couplage observé dans les verbanones s'apparente donc à un couplage *cis* dans un cyclobutane.
MÜHLSTÄDT, HERRMANN et ZSCHUNKE (619), d'après l'analyse partielle du spectre RMN concluent, que dans l'isoverbanone, le cycle hexagonal gem-diméthylé est bateau aplati, ceci confirme les résultats que nous obtenons.

5°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 (isonopinone)

A, B, figures 140 à 146

Dans les calculs à 28 variables on n'impose pas de symétrie a priori.
Dans les calculs à 12 variables on fait les mêmes hypothèses que dans les calculs à 14 variables, pour le bicyclo (3.1.1) heptane (p. 171).
Les longueurs de liaison sont celles de l'apopinane (p. 173) à l'exception de :

$$C_1 - C_2 = 1,510 \text{ Å} \quad (184)$$

$$C_2 - C_3 = 1,536 \text{ Å} \quad (179\text{-}590)$$

$$C = O = 1,225 \text{ Å} \quad (179)$$

a - résultats énergétiques

La conformation à cycle hexagonal gem-diméthylé bateau est privilégiée (92 % dans les calculs à 28 variables, ou 100 % dans les calculs à 12 variables). Ceci est en accord avec les conclusions de BARETTA (610) et de BESSIERE-CHRETIEN et GRISON (75).

b - résultats géométriques

α - on remarque que la symétrie imposée aux groupements méthylènes en αα' entraîne que l'aplatissement du cycle est moins prononcé, dans les résultats des calculs à 12 variables, que dans les résultats des calculs à 28 variables.

β - on mesure (610) :

$$\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1} \quad (CCl_4)$$

Par la relation d'HALFORD (523) on calcule pour $\nu_{C=O}$ des valeurs comprises entre 1713 cm^{-1} (A, B, fig. 140) et 1720 cm^{-1} (A, B, fig. 145), selon les paramètres de calcul employés.

c - application à la réactivité

La réduction par le borohydrure de sodium (610) conduit à l'alcool dont l'hydroxyle est en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle. Ceci implique une attaque "équatoriale" de l'isonopinone sur la face chaise (fig. 32 p. 185)

Dans l'état de transition correspondant (fig. 32 (A)), d'une part les interactions stériques $H_{15}...BH_4^-$ sont moins sévères que les interactions $Me_{16}...BH_4^-$, dans l'état de transition (E), et d'autre part, les interactions de torsion sont réduites par rapport à la cyclohexanone (fig. 27) du fait de l'aplatissement du cycle.

6°/ Triméthyl-2,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3

A - isopinocamphone

A, B, figures 147-148

Le méthyle porté par le carbone 2 (fig. 28 p. 169) est en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle.

a - résultats énergétiques

La différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal gem-diméthylé est 0,8 kcal. Ceci correspond, à 25° C, à 78 % de conformation bateau.

Les deux conformations, chaise et bateau, sont géométriquement très voisines parce que très aplaties.

Selon BOSE (621), la conformation chaise serait la plus stable. Cette conclusion est contestée par BHATT (622), d'après le spectre de RMN. ERSKINE et KNIGHT (623), en reprenant le spectre de RMN, estiment que la conformation privilégiée est chaise.

BESSIERE-CHRETIEN et GRISON (75-624), par un calcul a priori partiel, concluent à une conformation bateau. C'est aussi l'avis de GIBSON et ERMAN (625), ZWEIFEL et BROWN (599), et TEISSEIRE et ses collaborateurs (444).

b - résultats géométriques

α - la fréquence IR, $\nu_{C=O}$, dans CCl_4, est (444-598) :

$$\nu_{C=O} = 1712 \text{ cm}^{-1}$$

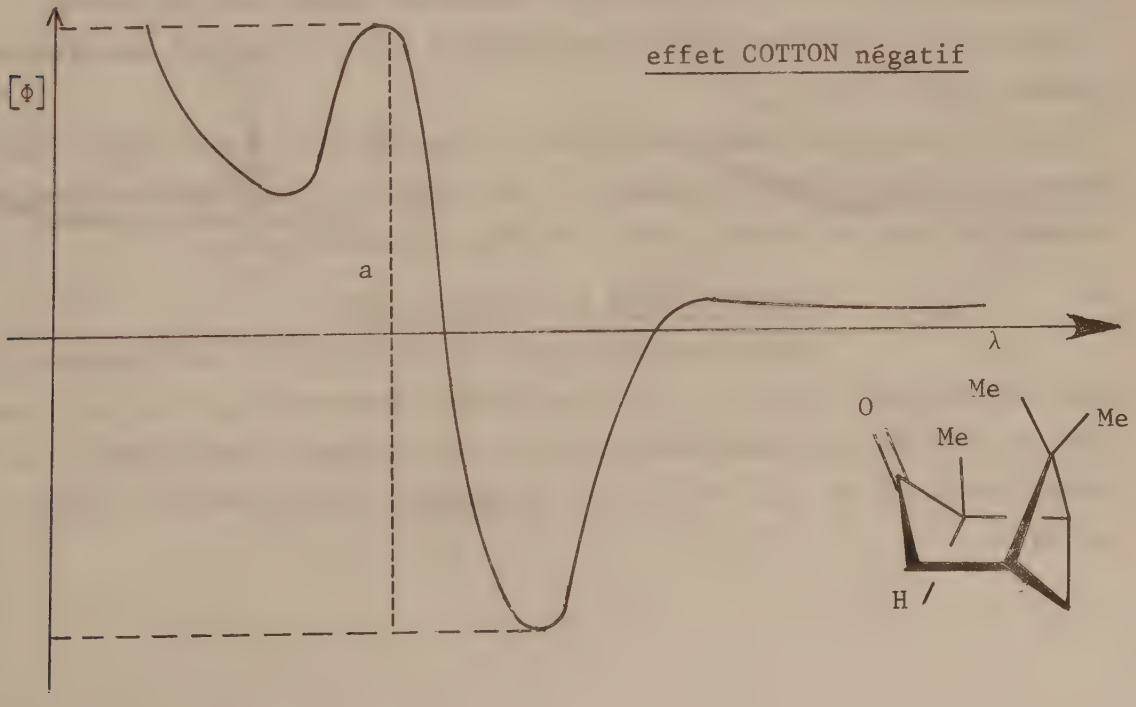
Avec la relation d'HALFORD (523), nous calculons :

$$\nu_{C=O} \simeq 1712{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

en bon accord avec l'expérience.

β - le spectre RMN (444) conduit à envisager une conformation très aplatie, avec le carbone 1 tourné vers le pont gem-diméthyle, en accord avec nos calculs.

γ - d'après les mesures de dichroïsme circulaire et de dispersion rotatoire optique (598), en admettant que seuls les groupes méthyles en α interviennent dans l'absorption dichroïque, TEISSEIRE et ses collaborateurs (626) pensent qu'il faut envisager une forte déformation du cycle hexagonal gem-diméthylé, en conformation bateau.
D'après TEISSEIRE et ses collaborateurs (626), seule une liaison de type H...O, entre un proton du méthyle 16 et le carbonyle, pouvait expliquer une telle conformation. Toutes les tentatives pour déceler cette liaison ont échoué.
Nous ne sommes pas d'accord avec cette interprétation :
l'isomère optique droit a la configuration suivante :



$[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique

$$[\alpha] = \frac{\alpha \times 100}{m\ d}$$

α : rotation lue (d°)

d : épaisseur de la solution (dm)

m : masse de la substance dissoute dans 100 cm^3 de solution

$$[\Phi] = [\alpha]\ \frac{M}{100}$$

M : masse moléculaire

$[\Phi]$: rotation moléculaire

HARTSHORN et WALLIS (598) rapportent :

$[\Phi] = + 705$ $\qquad \lambda_{max} = 331$ nm

$[\Phi] = - 1050$ $\qquad \lambda_{min} = 266$ nm

L'effet COTTON est positif.

L'amplitude de la dispersion rotatoire optique est :

$$a = \frac{[\Phi]_{331} - [\Phi]_{266}}{100} = 17,55$$

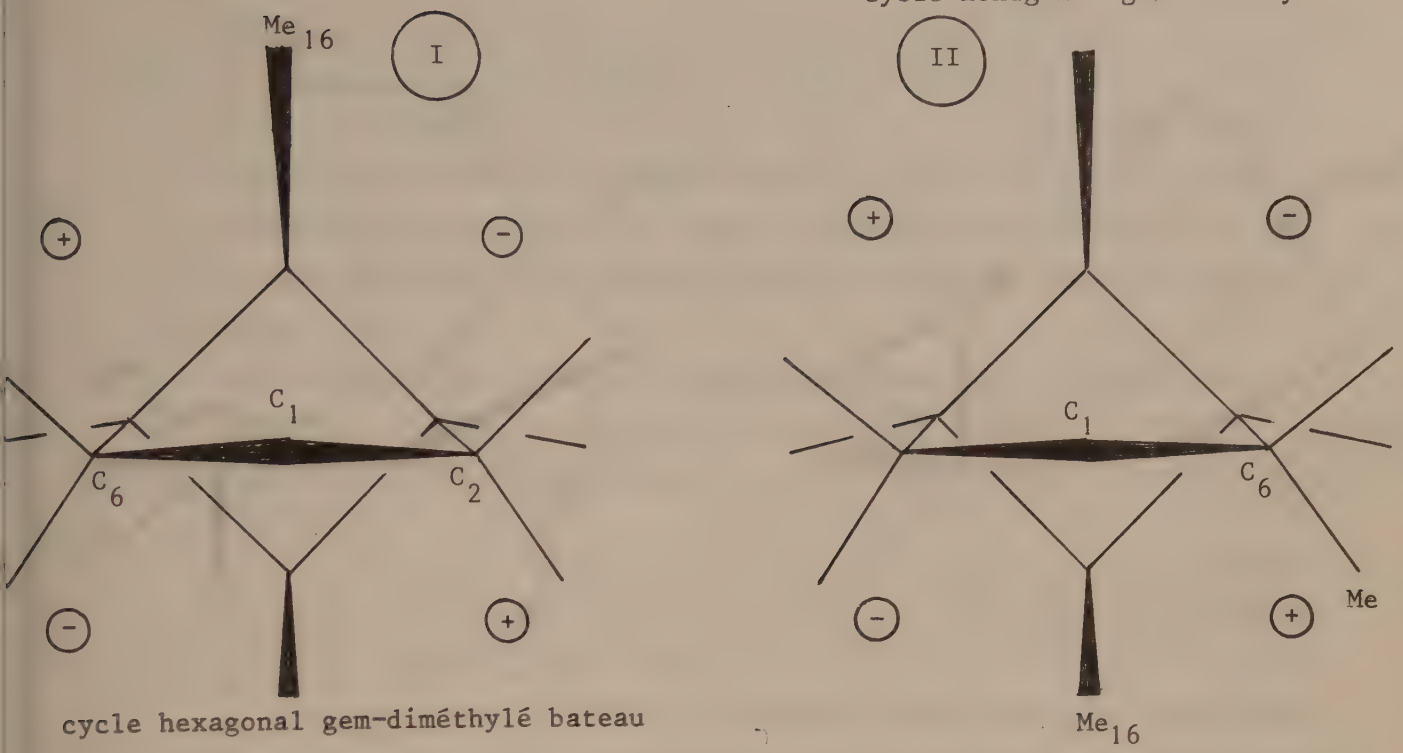
Etant donné l'aplatissement du cycle, le dièdre Me - C_6 - C_1 = O n'est pas différent sur le conformère à cycle hexagonal gem-diméthylé bateau (fig. 33 I p. 185), et sur le conformère à cycle hexagonal gem-diméthylé chaise (fig. 33 II).

L'application de la règle des OCTANTS (fig. 33) (517) montre que les mesures de dichroïsme circulaire et de dispersion rotatoire optique, ne permettent pas de choisir entre les deux conformations.

c - <u>applications à la réactivité</u>

La réduction par Al Li $(MeO)_3H$ (615-627) conduit, presque exclusivement (96 %), à l'alcool dont l'hydroxyle est en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle. Ceci correspond à une attaque sur la face chaise (A, B, fig. 147), et à un état de transition (A) (fig. 34 I p. 186).

cycle hexagonal gem-diméthylé chaise



projections dans le plan xz

Figure 33

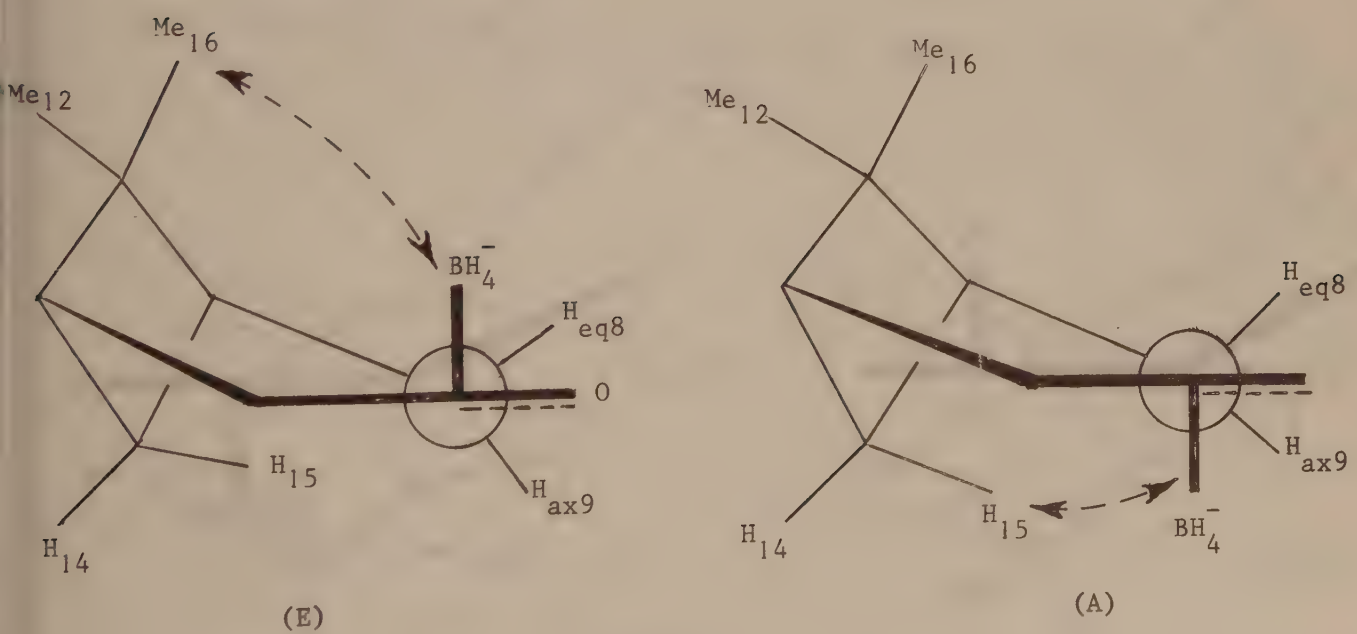
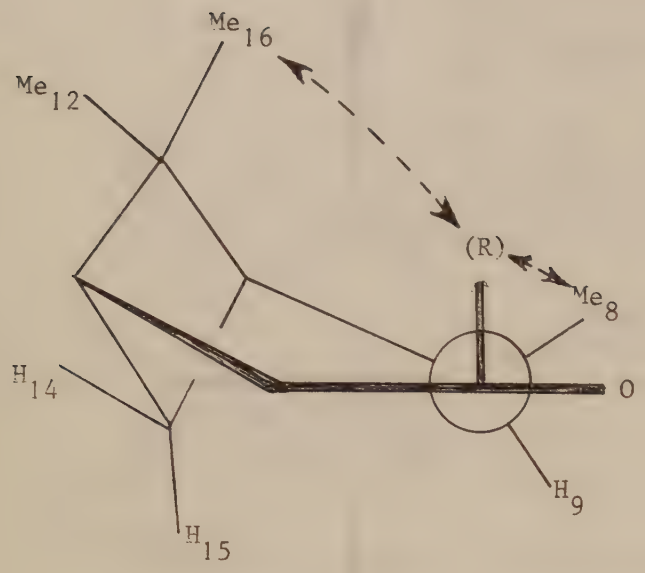
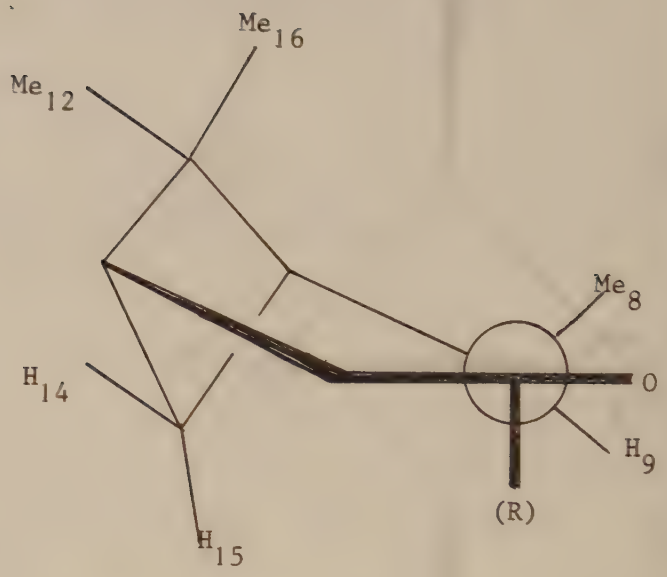


Figure 32

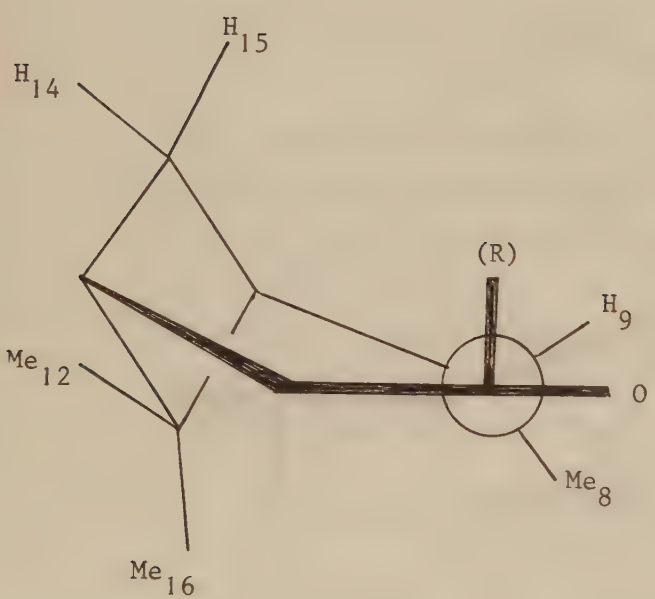


(E)

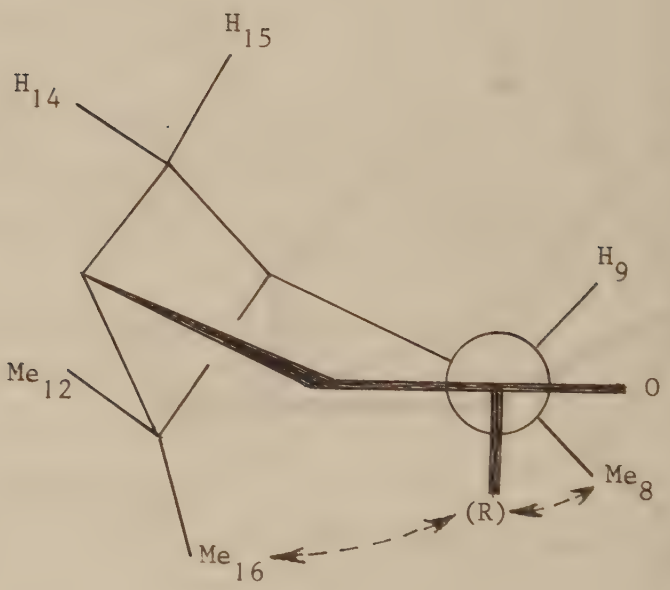


(A)

Figure 34 I



(E)

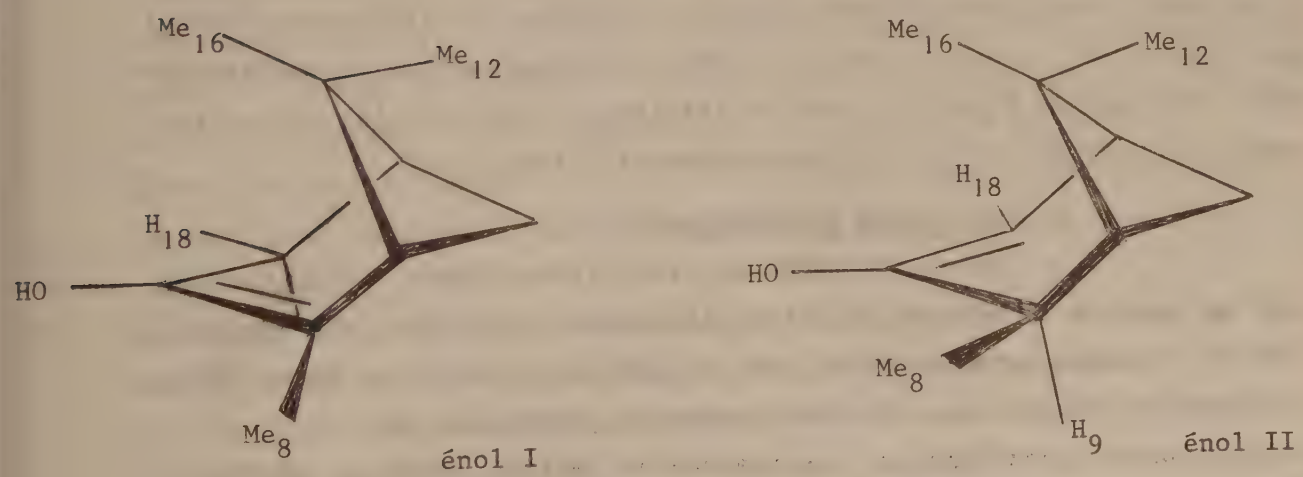


(A)

Figure 34 II

L'état de transition (E) (fig. 34 I p. 186) est défavorisé par de sévères interactions stériques entre les méthyles 16 et 8 et le réactif.
Si la conformation privilégiée est chaise (A, B, fig. 148), l'état de transition (E) (fig. 34 II) est défavorisé par les interactions du réactif avec les hydrogènes 9 et 15, tandis que l'état de transition (A) (fig. 34 II) est défavorisé par les interactions du réactif avec les méthyles 16 et 8.
L'état (E) (fig. 34 II) est alors moins contraint que l'état (A).
Quelle que soit la conformation privilégiée, chaise ou bateau, on obtient de préférence l'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle.
La réduction par l'hydrure de diisobutyl aluminium, et par l'hydrure de triisobutyl aluminium, conduit au même alcool, en même temps qu'à des produits d'isomérisation (444).
La bromation conduit au dérivé monobromé (598), le brome étant géminé avec le méthyle en α du carbonyle. Une bromation plus poussée conduit au dérivé *cis* dibromé, à bromes *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.
Sur la conformation privilégiée (A, B, fig. 147), les hydrogènes H_9 et H_{17} ont un caractère axial. On admet l'hypothèse de COREY (585), selon laquelle, l'intermédiaire réactionnel est l'énol, formé par le départ d'un hydrogène axial.
Les interactions stériques défavorisent l'énol II (fig. 35).

Figure 35



La bromation axiale (585), du côté le moins encombré (644), à partir de l'énol I conduit au dérivé monobromé à brome en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.
Une bromation plus poussée conduit au dérivé *cis* dibromé à bromes *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, à partir de l'un et de l'autre énol.
Si la conformation privilégiée est chaise (A, B, fig. 148), il se forme probablement l'énol II, car, seul, l'hydrogène H_{18} a un caractère axial.
On obtiendrait, dans un premier temps, le dérivé monobromé en - 6.
Même si une migration de la double liaison transforme aisément l'énol II en énol I, il est probable que le dérivé monobromé formé en premier ne serait pas, exclusivement, celui dans lequel le brome et le méthyle Me_8 sont géminés.
La conformation privilégiée, telle que nous la calculons, n'est pas en désaccord avec les données expérimentales, mais celles-ci ne permettent pas de faire un choix entre les deux conformations.

B - pinocamphone

A, B, figures 149-150

a - résultats énergétiques

Nous calculons que la conformation bateau aplati du cycle hexagonal gem-diméthylé est unique.
Ceci est en contradiction avec les conclusions de nombreux auteurs, selon lesquels, la pinocamphone est en conformation chaise (599-600-444-621 à 623).
En suivant l'équilibre d'épimérisation, on évalue la différence d'enthalpie libre à 25° C, à 0,65 kcal (75 à 80 % de pinocamphone) (444-599-600-643). Ceci est en désaccord avec le résultat de nos calculs, selon lesquels, il y aurait 80 % d'isopinocamphone à l'équilibre.

b - résultats géométriques

Selon TEISSEIRE et ses collaborateurs (444), le fait que les protons du méthyle 16 soient légèrement déblindés, par rapport à ceux de l'isopinocamphone (0,91 ppm et 0,88 ppm), plaide en faveur d'une conformation chaise pour le cycle hexagonal gem-diméthylé.
Ce blindage est confirmé par les travaux de ZWEIFEL, BROWN et WHITNEY (599-600), et par NAKAGAWA et ses collaborateurs (628).

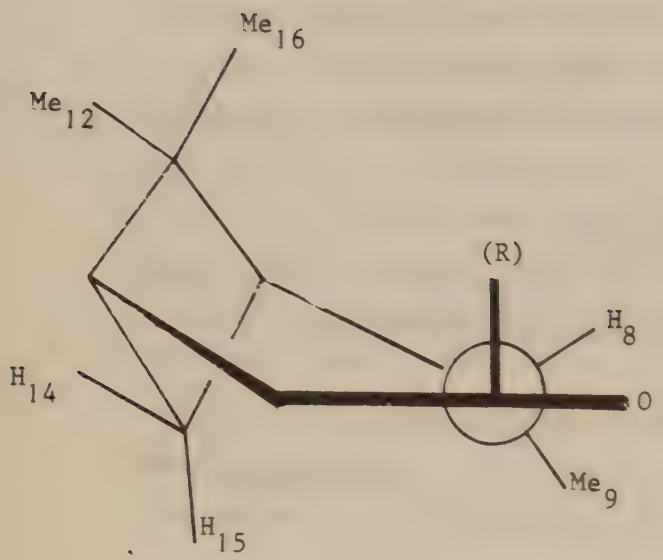
TEISSEIRE et ses collaborateurs (444-626) admettent qu'un aplatissement plus important du cycle, dans la pinocamphone, rendrait compte tout aussi bien des résultats de RMN.
Selon BESSIERE-CHRETIEN et GRISON (75), les différences entre la pinocamphone et l'isopinocamphone s'expliquent par le fait que les carbones 1 - 2 - 3 - 5 - 6 sont sensiblement coplanaires dans la pinocamphone.
Nos calculs, en accord avec ces auteurs, montrent que les angles i et i' sont plus petits que dans l'isopinocamphone (fig. 28 p. 169).
Nous retenons que le spectre de RMN n'est pas incompatible avec la conformation que nous calculons.

c - application à la réactivité

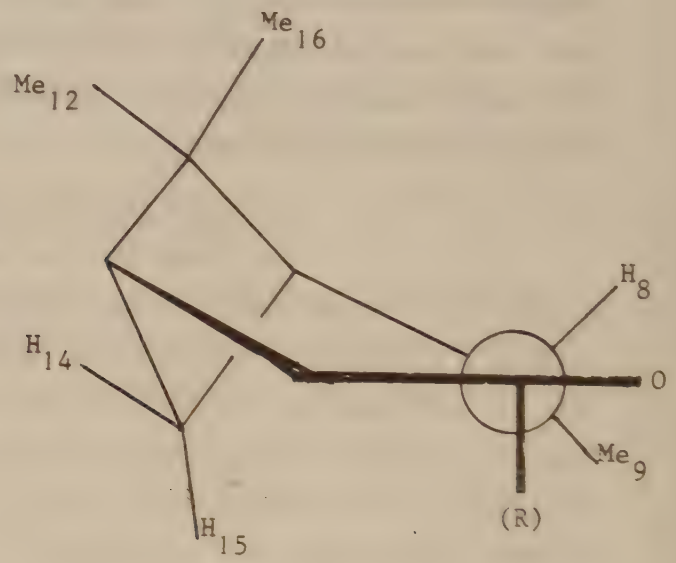
La réduction par Al Li H_4 (629) conduit à 90 % d'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, et 10 % d'alcool à hydroxyle en position *trans*.
Sur la conformation privilégiée (A, B, fig. 149), l'attaque par la face chaise conduit à l'état de transition (A) (fig. 36 I) ; cet état est défavorisé par une interaction du réactif avec le méthyle 9, d'autant moins sévère que le cycle est plus aplati.
L'état de transition (E) (fig. 36 I) est défavorisé par une interaction du réactif avec le méthyle 16. Il paraît logique d'admettre que l'état (E) est plus contraint que l'état (A).
On expliquerait ainsi la formation prépondérante de l'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle
Si la conformation privilégiée est chaise (A, B, fig. 150), l'état de transition (A) (fig. 36 II) est défavorisé par une interaction du réactif avec le méthyle 16. Cette interaction est moins sévère que l'interaction entre le réactif et le méthyle 16 dans l'état de transition (E) (fig. 36 I), mais les différences s'estompent avec l'aplatissement du cycle.
L'état de transition (E) (fig. 36 II), défavorisé par l'interaction du réactif avec le méthyle 9, semble cependant moins contraint que l'état (A) (fig. 36 II).
Ceci peut encore expliquer la formation prépondérante de l'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle.
Il n'est donc pas possible, de faire un choix, entre une conformation privilégiée bateau, comme nous la calculons, et une conformation privilégiée chaise

En conclusion, aucun fait expérimental ne nous paraît en contradiction avec la géométrie que nous calculons comme la plus probable, bien que la plupart des auteurs attribuent à la pinocamphone une conformation chaise.

Figure 36 I

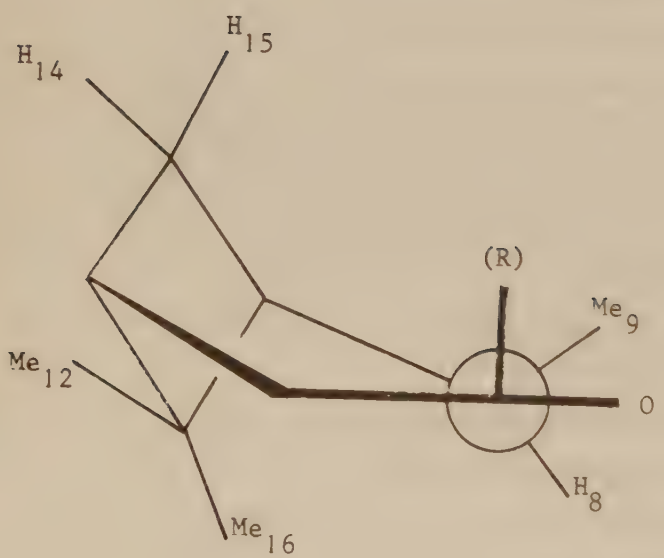


(E)

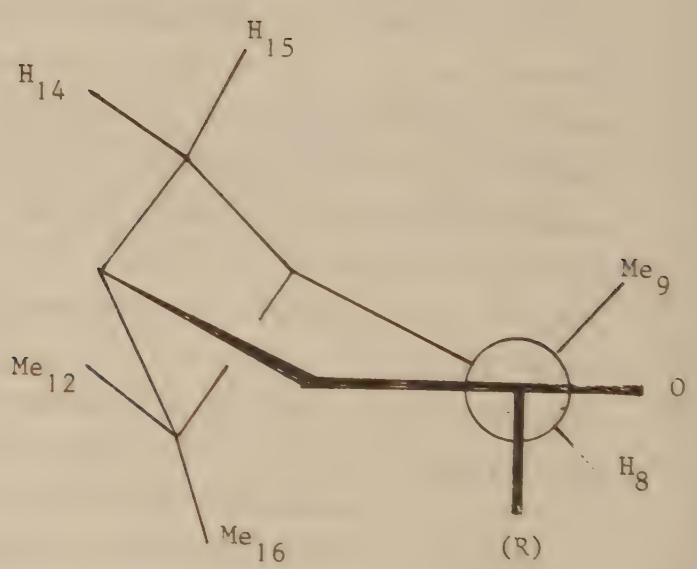


(A)

Figure 36 II



(E)



(A)

7°/ Tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3

A, B, figures 151-152

Les méthyles en αα' du carbonyle sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre.

Nous appelons isomère *cis*, celui dans lequel, les méthyles en αα' sont en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, et isomère *trans*, celui dans lequel, les méthyles sont en position *trans* par rapport à ce pont.

a - résultats énergétiques

Dans les deux isomères, *cis* et *trans*, la conformation avec le cycle hexagonal gem-diméthylé bateau est unique, il n'y a pas d'équilibre conformationnel.

L'isomère *cis*, à méthyles diéquatoriaux, est privilégié.

b - résultats géométriques

α - BARTHELEMYet ses collaborateurs (629) déduisent du spectre RMN, l'existence d'un plan de symétrie.

β - pour l'isomère *trans*, ces auteurs (629) mesurent :

$$\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$

alors que nos calculs, à l'aide de la relation d'HALFORD (523) conduisent à :

$$\nu_{C=O} \simeq 1719{,}5 \text{ cm}^{-1}$$

c - application à la réactivité

Les isomères *cis* et *trans* sont réduits, au moyen de Al Li H_4, en un mélange des deux alcools, à hydroxyles *cis* et *trans* par rapport au pont gem-diméthyle (629).

Dans le cas de l'isomère *trans*, la proportion est de 65 % d'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, et 35 % d'alcool à hydroxyle en position *trans* par rapport à ce pont.

On est conduit à l'examen des figures 36 I et II (p. 190), et aux mêmes conclusions que dans le cas de la pinocamphone. On peut cependant remarquer, que l'état de transition (A) (fig. 36 I) est maintenant défavorisé

par les interactions du réactif avec les deux méthyles, portés par les carbones 2 et 6. L'état de transition (E) (fig. 36 II) est défavorisé par les interactions du réactif avec ces deux méthyles.
Il en résulte, que la proportion d'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle doit diminuer, lorsqu'on passe de la pinocamphone à la cétone méthylée en α et α' du carbonyle.
Cette prévision est en excellent accord avec l'expérience.

8°/ Dibromo-2,4 diméthyl-5,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3

A - isomère *cis* αα' dibromé

A, B, figures 153 à 166

Les bromes sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre, et *cis* ou *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.
Nous appellerons isomère *cis* αα' dibromé "anti", celui dans lequel, les bromes sont en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle ; et nous appellerons isomère *cis* αα' dibromé "syn", celui dans lequel, les bromes sont en position *cis* par rapport au pont gem-diméthylé.

a - résultats énergétiques

Selon les résultats des calculs à 12 variables, la conformation bateau est unique.
Selon les résultats des calculs à 28 variables, il y a un équilibre conformationnel :
la conformation bateau, très aplatie, est favorisée, par rapport à la conformation chaise, dans la proportion de :

56 % (isomère *cis* αα' dibromé "anti")
77 % (isomère *cis* αα' dibromé "syn")

On a utilisé, dans les calculs à 28 variables, les mêmes moments de groupes dans les deux conformations des deux isomères.
La différence d'énergie entre l'isomère "syn" (bateau à bromes diéquatoriaux), et l'isomère "anti" (bateau à bromes diaxiaux), est en faveur de ce dernier :

$\Delta \Sigma W = 4,7$ kcal

b - résultats géométriques

Nous ne disposons de résultats expérimentaux que pour l'isomère *cis* αα' dibromé "anti".

α - on mesure (610-630) :

$$\nu_{C=O} = 1738 \text{ cm}^{-1}$$

pour l'isonopinone, $\nu_{C=O}$ est égal à 1720 cm^{-1}.
On calcule, à partir de la relation de CANTACUZENE (398), pour le résultat (A, B, fig. 165) :

$$\nu_{C=O} = 1720 + \Delta\nu_{C=O} \simeq 1739 \text{ cm}^{-1}$$

l'accord est donc satisfaisant.

β - pour le même isomère, la valeur expérimentale de la longueur d'onde du maximum d'absorption en UV est (610-630) :

$$\lambda = 339 \text{ nm} \qquad \varepsilon = 170$$

Pour l'isonopinone :

$$\lambda = 295 \text{ nm} \qquad \varepsilon = 136$$

Par la relation que nous avons établie (p. 145), on calcule :

$$\lambda = 295 + \Delta\lambda \simeq 330 \text{ nm (A, B, fig. 165)}$$

γ - l'analyse du spectre RMN conduit à (610-631) :

$$J_{H_8H_{11}} = 2,5 \text{ Hz (fig. 28 p. 169 - 28 variables)}$$

Ceci correspond, d'après la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444), à un angle dièdre d'environ 60°.
Nous trouvons 59,6°, en excellent accord avec cette prévision.
TEISSEIRE et ses collaborateurs (444) ont établi cette relation, plus particulièrement, pour des dérivés du pinane.
On relève (610-631) :

$$^2J_{H_{15}H_{14}} = 10,8 \text{ Hz (fig. 28 p. 170 - 28 variables)}$$

Ceci correspond à un angle H - C - H voisin de 112° (454), la valeur que nous calculons est 111,5°.

Note : pour l'isomère *cis* αα' dibromé "syn", on calcule :

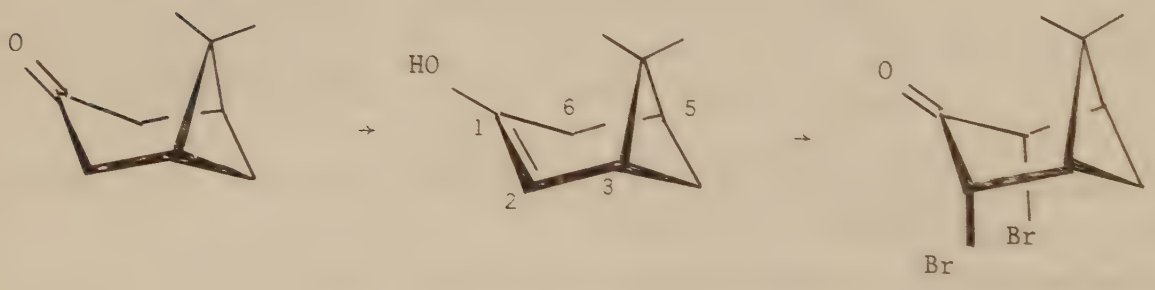
$$\nu_{C=O} \simeq 1740 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{max} \simeq 332 \text{ nm}$$

c - applications à la réactivité

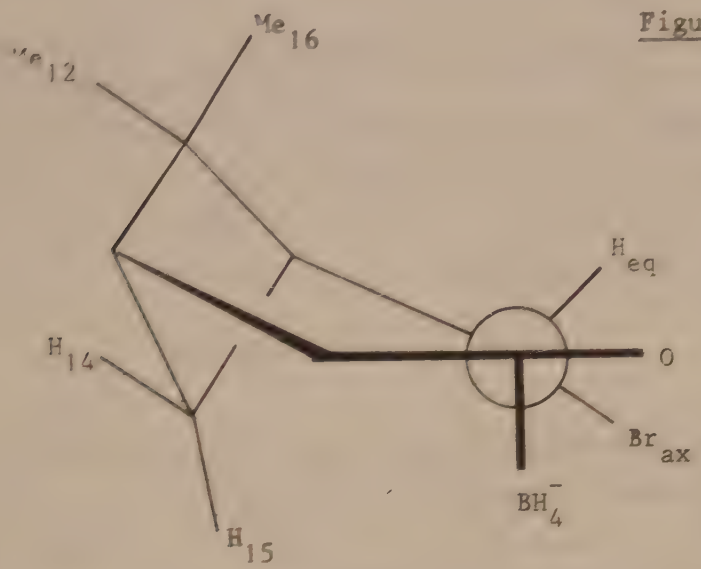
α - la bromation de l'isonopinone, par le perbromure de pyridinium, conduit en quelques minutes au dérivé *cis* αα' dibromé "anti" (610). Nous admettons l'hypothèse de COREY (585), selon laquelle, l'intermédiaire réactionnel est l'énol. Celui-ci doit être géométriquement trés semblable à l'α pinène, dont la structure est connue par diffraction électronique (632). Les carbones 2 - 3 - 5 - 6 sont sensiblement coplanaires, le carbone 1 est à peine sorti du plan en direction du pont gem-diméthyle (bateau).
L'énol est donc géométriquement trés proche du produit de départ. Comme il est admis (585) que la formation de l'énol constitue l'étape déterminant la vitesse de la bromation, ceci explique la rapidité de la réaction.
De plus, sur l'énol, la bromation axiale conduit à la cétone à bromes *trans* par rapport à ce pont (fig. 37).

Figure 37



ß - la réduction par Na BH_4 conduit à la bromhydrine à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle (610).
Ceci implique une attaque du carbonyle par la face opposée au pont gem-diméthyle (fig. 38).

Figure 38

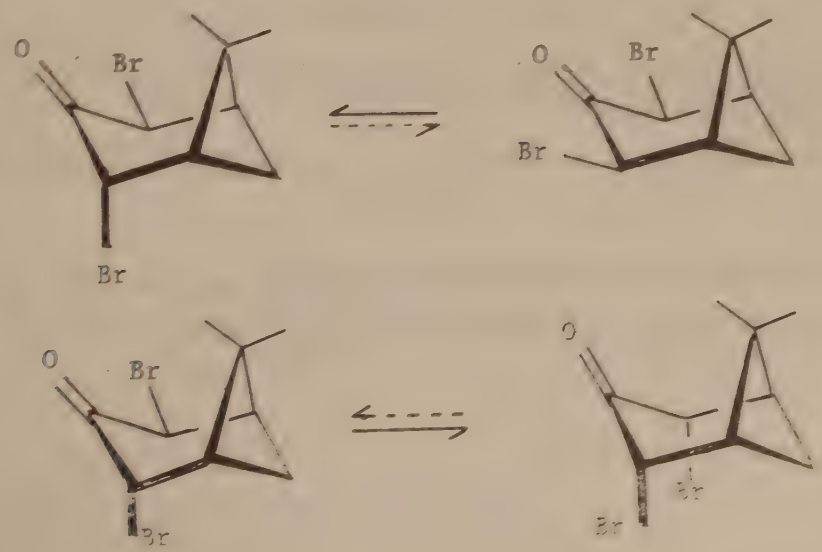


B - isomère *trans* αα' dibromé

A, B, figures 167-168

a - résultats énergétiques

La conformation à cycle hexagonal gem-diméthylé bateau est unique.
L'isomère *trans* est plus stable que l'isomère *cis* αα' dibromé "syn" (A, B, fig. 163), mais moins stable que l'isomère *cis* αα' dibromé "anti" (A, B, fig. 165).



b - résultats géométriques

On calcule :

$\nu_{C=O} \simeq 1739\ cm^{-1}$

$\lambda_{max} \simeq 330\ nm$

Il est impossible de distinguer les trois isomères, *cis* αα' dibromé "syn" (I), *cis* αα' dibromé "anti" (II), *trans* αα' dibromé (III), par spectrographie UV ou IR :

	(I)	(II)	(III)
λ_{max} (calcul)	330 nm	332 nm	330 nm
$\nu_{C=O}$ (calcul)	1739 cm^{-1}	1740 cm^{-1}	1739 cm^{-1}

Ceci est dû à l'aplatissement du cycle, qui entraîne la perte du caractère axial ou équatorial des liaisons en αα' du carbonyle.
Comme dans le cas de l'isonopinone, les hypothèses de symétrie contenues dans le programme de calcul à 12 variables, entraînent que le cycle est moins plat, dans les résultats de ces calculs, que dans ceux des calculs à 28 variables.

9°/ Bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3

A, B, figures 169 à 172

Le brome en - 2 est en position *cis* ou *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.

a - résultats énergétiques

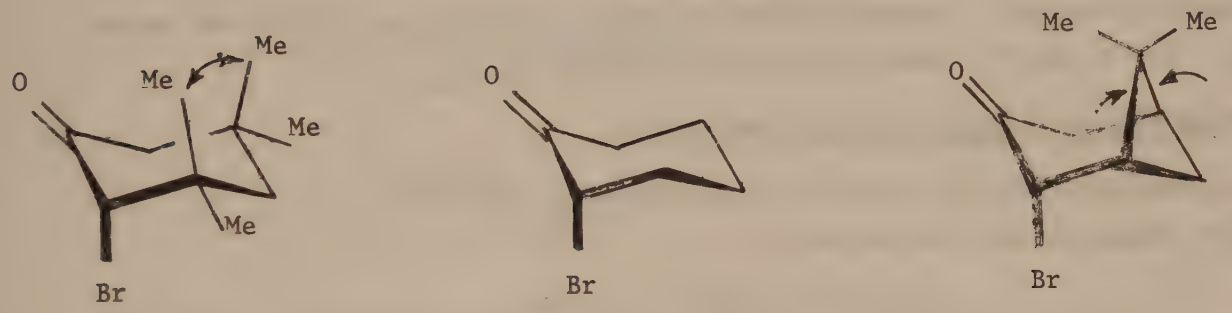
Que le brome soit en position *cis* ou *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, le cycle hexagonal gem-diméthylé est bateau, sur la conformation privilégiée.
L'isomère à brome axial est favorisé par une différence énergétique de 1,58 kcal.

Remarque : l'énergie conformationnelle du brome s'échelonne de - 0,24 kcal à - 0,73 kcal, en série cyclohexanique monocyclique (94-381-382-547-633).

Nous calculons :

0,88 kcal
- 0,08 kcal
1,58 kcal

respectivement, pour la cyclohexanone, la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, et l'isonopinone α bromées.
L'isomère à brome axial est donc destabilisé par l'ouverture des liaisons axiales en ββ' du carbonyle, et stabilisé par le pincement de ces mêmes liaisons.



b - résultats géométriques

α - on mesure (610) :

$\nu_{C=O} = 1728\ cm^{-1}$

A l'aide de la relation de CANTACUZENE (398), pour les résultats (A, B, fig. 171), on calcule :

$\nu_{C=O} \simeq 1729\ cm^{-1}$

β - on mesure (610) :

$\lambda_{max} = 312\ nm$ $\varepsilon = 112$

La valeur que nous calculons, à l'aide de la relation que nous avons établie, pour les résultats (A, B, fig. 171) est :

$$\lambda_{max} \simeq 317 \text{ nm}$$

γ - on relève, sur le spectre de RMN (610) :

$$J_{H_{18}H_{13}} = 2,8 \text{ Hz (fig. 28 p. 170 - 28 variables)}$$

Ceci correspond d'après la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444) à un angle dièdre voisin de 60°. Nous calculons (A, B, fig. 171) 62,30°, en bon accord avec cette prévision.

$$^2J_{H_8H_9} = 9 \text{ Hz (fig. 28 p. 169 - 28 variables)}$$

Ceci correspond, d'après COOKSON et ses collaborateurs (455) à un angle C - C - C de 97°, tandis que nous calculons 84,4°.

10°/ Diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3

La numérotation est celle de la figure 28 p. 169-170.
Les longueurs de liaison sont :

$C_1 - C_2 = 1,532$ Å (179-590)
$C_2 - C_3 = 1,536$ Å (179-590)
$C_1 - O = 1,416$ Å (47)
$O - H = 0,952$ Å (47)

Les autres longueurs sont celles de l'apopinane (p. 173).
Le programme de calcul impose les mêmes symétries que le programme à 14 variables du bicyclo (3.1.1) heptane (p. 171).
Dans les conformations privilégiées, le cycle hexagonal gem-diméthylé est chaise.

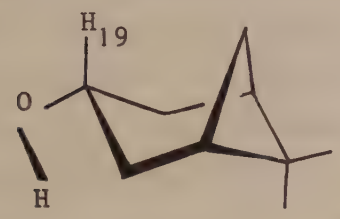
A - isonopinol

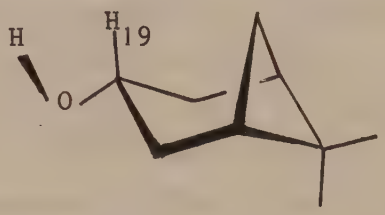
A, B, figures 173-174

Il s'agit de l'alcool à hydroxyle en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle.

a - résultats énergétiques

Nous avons calculé les géométries de deux isomères de rotation. Dans l'isomère le plus stable, le groupement hydroxyle est tourné vers le pont gem-diméthyle ; dans l'autre, le groupement hydroxyle est tourné vers l'hydrogène géminé H_{19}. Chaque conformère à un symétrique par rapport au plan yz.





b - résultats géométriques

On mesure (631) :

$J_{H_{19}H_{10}} = 7,6$ Hz

$J_{H_{19}H_{11}} = 9,2$ Hz

Ces valeurs correspondent à des angles dièdres voisins de 30° et 150°, d'après la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444).
Nous calculons :

$H_{19}- C_1- C_2- H_{10} = 30,17°$

$H_{19}- C_1- C_2- H_{11} = 143,68°$

l'accord est donc satisfaisant.

c - préparation

Cet alcool a été préparé par réduction de l'isonopinone au moyen du borohydrure de sodium (610-631) (p. 182).

B - néoisonopinol

A, B, figure 175

L'hydroxyle est en position *trans* par rapport au groupement gem-diméthyle. Nous avons calculé l'isomère de rotation dans lequel, le groupement hydroxyle est tourné vers l'hydrogène géminé H_{19}.

a - résultats géométriques

α - Dans les conformations privilégiées de l'isopropanol (263-636), la liaison O — H fait un angle dièdre de 40° avec la liaison C — H secondaire. Le chaînon $C_6 - C_1 - C_2$ (fig. 28 p. 170) ressemble à l'isopropanol, nous calculons un angle dièdre de 39,88° en bon accord avec la géométrie de ce dernier alcool.

β - BARETTA, JEFFORD et WAEGELL (631) donnent :

$$J_{H_{19}H_{11}} = 7,8 \text{ Hz}$$

$$J_{H_{19}H_{10}} \simeq 0 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_{19}H_{12}} = 1,5 \text{ Hz}$$

Ces valeurs correspondent à des angles dièdres (444) :

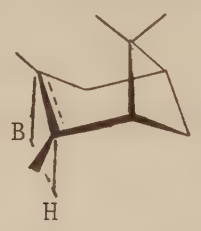
$$H_{19} - C_1 - C_2 - H_{11} \simeq 30°$$

$$H_{19} - C_1 - C_2 - H_{10} \simeq 90°$$

alors que nous calculons, respectivement, 9,33° et 99,85°.
Ces divergences nous font penser que l'isomère de rotation que nous avons calculé, n'est pas le plus stable.
Les liaisons $H_{19} - C_1 - C_2 - C_3 - H_{12}$ présentent la configuration en M (581), susceptible de conduire à un couplage à longue distance.

b - préparation

Le néoisonopinol a été préparé par hydroboration de l'apopinène (634-610).
Le mécanisme de la réaction a été étudié par BROWN (599-600-635) :
le diborane s'additionne de telle sorte que le bore se trouve dans la position la moins encombrée, dans le complexe intermédiaire, dont la formation détermine la vitesse réactionnelle.



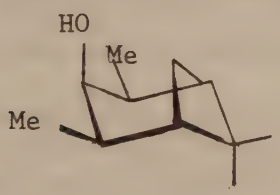
11°/ Tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3

Les méthyles sont en αα' du groupement fonctionnel. Ils sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre, mais ils peuvent être en position *cis* ou *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.

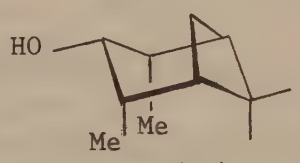
Dans le cas où les méthyles en αα' sont en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, nous avons affaire au méthyl-2 isopinocamphéol, si le groupement hydroxyle est en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, et, nous avons affaire au méthyl-2 néoisopinocamphéol, si le groupement hydroxyle est en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle.

Dans le cas où les méthyles en αα' sont en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, nous avons affaire au méthyl-2 néopinocamphéol, ou au méthyl-2 pinocamphéol suivant que le groupement hydroxyle est en position *trans* ou *cis* par rapport au pont gem-diméthyle (fig. 39).

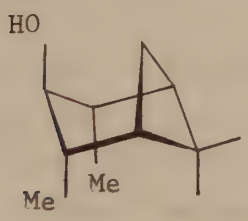
Nous avons calculé trois de ces isomères .



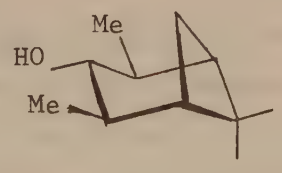
(I)
méthyl-2 néopinocamphéol
(A, B, fig. 176)
ΣW = 105,6 kcal



(II)
méthyl-2 néoisopinocamphéol
(A, B, fig. 177)
ΣW = 110,0 kcal



(III)
méthyl-2 isopinocamphéol
(A, B, fig. 178)
ΣW = 115,8 kcal



(IV)
méthyl-2 pinocamphéol

Figure 39

a - résultats énergétiques

L'isomère à méthyles diéquatoriaux (I) est le plus stable ; des deux alcools, à méthyles diaxiaux, celui dont l'hydroxyle est équatorial est le plus stable (II).

b - résultats géométriques

BARTHELEMY, MONTHEARD et BESSIERE-CHRETIEN (629) mesurent pour le méthyl-2 néopinocamphéol (I) (fig. 39 p. 201) :

$$J_{H_{19}H_{11}} = 7,5 \text{ Hz}$$

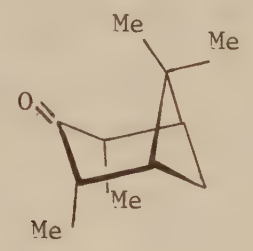
ceci correspond, d'après la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444), à un angle dièdre voisin de 30°.
Nous calculons :

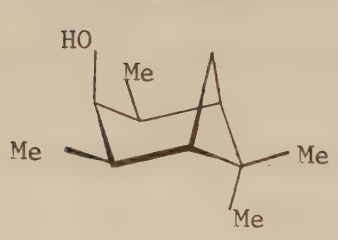
$$H_{19} - C_1 - C_2 - H_{11} = 35,60°$$

L'accord n'est qu'approximatif, mais nous avons renoncé à calculer tous les isomères de rotation , parce que les renseignements expérimentaux, dont nous disposons sont rares.

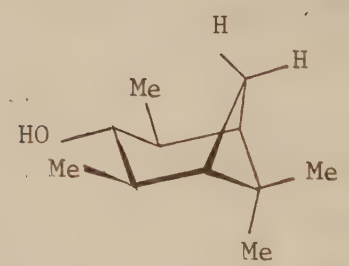
c - préparation

Le méthyl-2 néopinocamphéol (I) a été préparé (629) par réduction de la tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3, au moyen de l'aluminohydrure de lithium ; on l'obtient en mélange avec le méthyl-2 pinocamphéol (IV).





(I) 35%



(IV) 65%

12°/ Comparaisons de bicyclo (3.1.1) heptanol-3 diversement substitués

Sur le spectre du mélange des alcools (I) et (IV) (p. 201), on relève deux multiplets à 2,96 ppm et 3,88 ppm.

Il est généralement admis, qu'un proton axial présente une résonance à champ plus élevé qu'un proton équatorial, en série cyclohexanique. En se fondant sur cette règle, BARTHELEMY et ses collaborateurs (629) attribuent le multiplet à 2,96 ppm au proton axial, H_{19}, du méthyl-2 pinocamphéol (IV), et le multiplet, à 3,88 ppm, au proton équatorial, H_{19}, du méthyl-2 néopinocamphéol (I).

Cette attribution risquait d'être hasardeuse. En effet, sur l'isonopinol (tableau 21 p. 204), le proton axial, H_{19}, présente une résonance à 4,25 ppm, alors que le proton équatorial, H_{19}, du néoisonopinol, présente une résonance à 4,16 ppm (610-631).
De même, sur l'isopinocamphéol, le proton équatorial, H_{19}, présente une résonance à 4,07 ppm, tandis que, sur le néoisopinocamphéol, le proton axial, H_{19}, présente une résonance à 4,41 ppm (444).

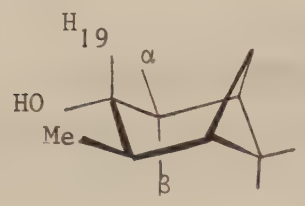
Nous avons rassemblé ces alcools dans le tableau 21, en vue de les comparer.

La comparaison des néopinocamphéol et néoisonopinol, montre des déplacements chimiques, et des constantes de couplage, dont l'ordre est inversé, par rapport, respectivement, au pinocamphéol et à l'isonopinol.
Cette inversion pourrait être due au fait que le cycle est plus plat, dans le néoisonopinol que dans le néopinocamphéol.
Dans ce dernier, une liaison intramoléculaire, par pont hydrogène, a été mise en évidence (444).

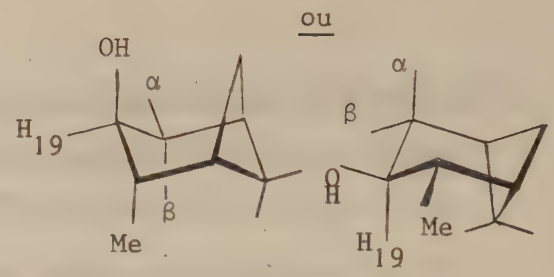
Lorsqu'on compare, d'une part, les résultats (A, B, fig. 140) et (A, B, fig. 149), on voit que la conformation bateau, du cycle hexagonal gem-diméthylé, d'une diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3, est plus aplatie, lorsque le carbone 2 est substitué par un méthyle, en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle.

Lorsqu'on compare, d'autre part, les résultats (A, B, fig. 141) et (A, B, fig. 150), on voit que la présence d'un méthyle, en α du carbonyle, en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle entraîne, pour la conformation chaise, un aplatissement moins grand que dans le cas de la cétone non méthylée en α.

TABLEAU 21 : Déplacements chimiques et constantes de couplage de bicyclo (3.1.1) heptanol-3 diversement substitués.



ou

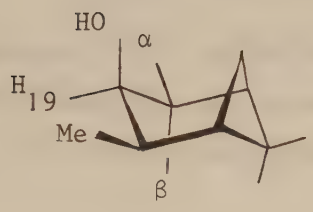


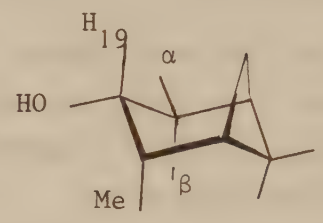
$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
3,67 ppm	9 Hz	7,5 Hz

pinocamphéol

$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
4,07 ppm	9,5 Hz	5,25 Hz

isopinocamphéol



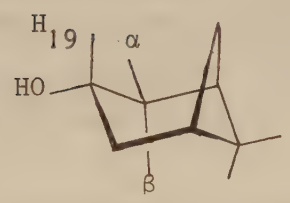


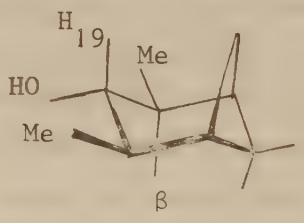
$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
4,07 ppm	7,5 Hz	0 Hz

néopinocamphéol

$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
4,41 ppm	10 Hz	5,0 Hz

néoisopinocamphéol



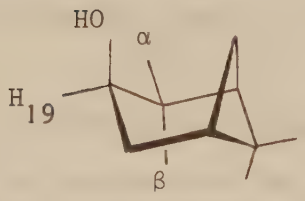


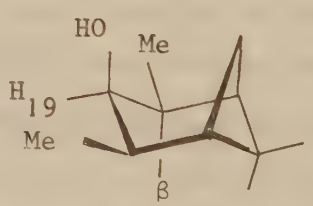
$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
4,25 ppm	7,6 Hz	9,2 Hz

isonopinol

$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
2,96 ppm		7,5 Hz

méthyl-2 pinocamphéol





$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
4,16 ppm	0 Hz	7,8 Hz

néoisonopinol

$\delta_{H_{19}}$	$J_{H_{19}H_\alpha}$	$J_{H_{19}H_\beta}$
3,88 ppm		7,5 Hz

méthyl-2 néopinocamphéol

Les figures représentent les alccols dans la conformation considérée comme la plus stable d'après l'étude des spectres RMN et la réactivité.

Il est donc vraisemblable, que l'isonopinol est plus plat que le pinocamphéol (à méthyle en α, en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle).

La présence de deux méthyles en $\alpha\alpha'$ du groupement hydroxyle, l'un et l'autre en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, entraîne aussi un relèvement du cycle (résultats A, B, fig. 175 et 176).
La présence de deux méthyles en $\alpha\alpha'$ du groupement hydroxyle, l'un et l'autre en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, entraîne un aplatissement du cycle (résultats A, B, fig. 173 et 177).

On peut donc faire les hypothèses suivantes :
dans les alcools substitués par un méthyle en α du groupement hydroxyle, ou par deux méthyles en $\alpha\alpha'$,

- si les méthyles sont en position *cis* par rapport au pont gem-diméthyle, il y a un aplatissement du cycle,
- si les méthyles sont en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, il y a un relèvement du cycle, par rapport à l'alcool non substitué en α du groupement fonctionnel.

Ceci expliquerait :

- que sur le pinocamphéol à hydroxyle équatorial, et le néopinocamphéol à hydroxyle axial, ainsi que sur le méthyl-2 pinocamphéol à hydroxyle équatorial, et le méthyl-2 néopinocamphéol à hydroxyle axial, le proton H_{19} ait un caractère respectivement, axial et équatorial,
- que sur l'isopinocamphéol à hydroxyle "axial", et le néoisopinocamphéol à hydroxyle "équatorial", le proton H_{19} ait un caractère, au contraire, respectivement axial et équatorial.

En ce qui concerne l'isonopinol et le néoisonopinol, on observe que le proton H_{19} "axial" du premier, présente une résonance à champ plus faible que le proton H_{19} "équatorial" du second.
Nos calculs montrent que l'isonopinol est plus plat que le néoisonopinol (A, B, fig. 174 et 175). Ceci entraîne que le proton H_{19} "axial" de l'isonopinol, est en réalité, plus équatorial que le proton H_{19} "équatorial" du néoisonopinol

$$\text{coordonnée } z_{H_{19}} = 0{,}857 \text{ Å (isonopinol)}$$

$$\text{coordonnée } z_{H_{19}} = -\,0{,}891 \text{ Å (néoisonopinol)}$$

$$|z_{H_{19}}| \text{ (isonopinol)} < |z_{H_{19}}| \text{ (néoisonopinol)}$$

Ces résultats montrent qu'il faut être prudent dans l'application de règles valables en série cyclohexanique monocyclique, aux dérivés du bicyclo (3.1.1) heptane. En effet, le pincement introduit par le pont méthylène (ou gem-diméthyle, suivant que l'on considère l'un ou l'autre des cycles hexagonaux), entraîne un aplatissement de ces cycles, et la perte du caractère axial et équatorial des substituants.

Il résulte de cette étude, que les dérivés saturés du bicyclo (3.1.1) heptane, alcools, hydrocarbure, ont une conformation rigide ; le cycle hexagonal gem-diméthylé est chaise.
Les dérivés carbonylés en - 2 ou - 3 (nomenclature IUPAC) ont une conformation encore rigide, mais le cycle hexagonal gem-diméthylé est bateau, fortement aplati au niveau de la jonction 2 - 4.
Les liaisons en - 2 et - 4 ne sont plus nettement ni axiales, ni équatoriales.
Pour la nopinone, la verbanone, la pinocamphone et la tétraméthyl-2,4,6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3, à méthyles αα' en position *trans* par rapport au pont gem-diméthyle, le carbone 3 n'est qu'à peine hors du plan des carbones voisins, vers le pont gem-diméthyle. Les résultats expérimentaux avaient été, au contraire, interprétés généralement dans le sens d'une conformation à cycle hexagonal gem-diméthylé chaise. Ces résultats expérimentaux sont compatibles avec la conformation que nous calculons, mais l'incertitude, sur les longueurs de liaison et les paramètres du calcul, nous oblige à être prudent pour faire un choix définitif.

On observe une stabilisation de l'isomère à brome axial de l'α bromo-isonopinone par rapport à l'α bromo-cyclohexanone, et contrairement, à l'α bromo-tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone.
Ceci coïncide avec le pincement des liaisons "axiales" en ββ' imposé par le pont gem-diméthyle, dans le premier cas, et l'ouverture des mêmes liaisons imposée par le volume des méthyles axiaux, dans le second cas.
De même, on observe la stabilisation de l'isomère à bromes diaxiaux.

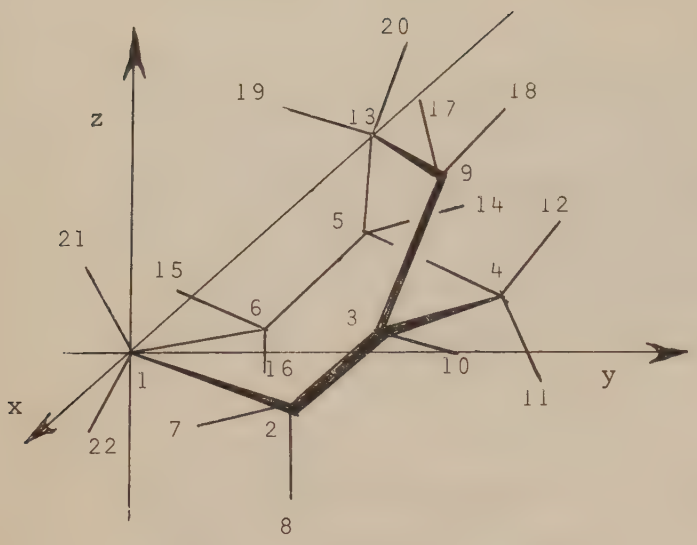
Il existe des différences sensibles entre les résultats des calculs à symétries imposées, et ceux des calculs sans symétrie a priori.
Les conformations calculées, dans le second cas, sont généralement plus plates.

CHAPITRE V

SYSTEME DU BICYCLO (3.2.1) OCTANE

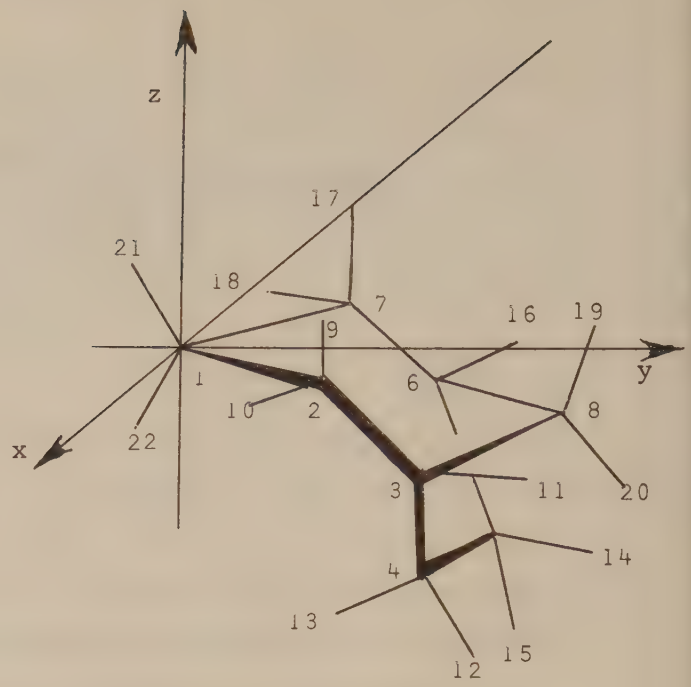
RESUME :

On étudie par la méthode de WESTHEIMER, divers dérivés du bicyclo (3.2.1) octane, hydrocarbure, cétone et cétones bromées en - 3, alcools, ainsi que la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3, ses dérivés mono et diméthylés, et les alcools correspondants.
Les termes chaise et bateau se rapporteront toujours dans la suite, au cycle hexagonal.
Les résultats des calculs sont comparés aux données expérimentales, qui concernent la structure (IR, UV, RMN), et la réactivité (équilibrations, réductions, cyclisations).



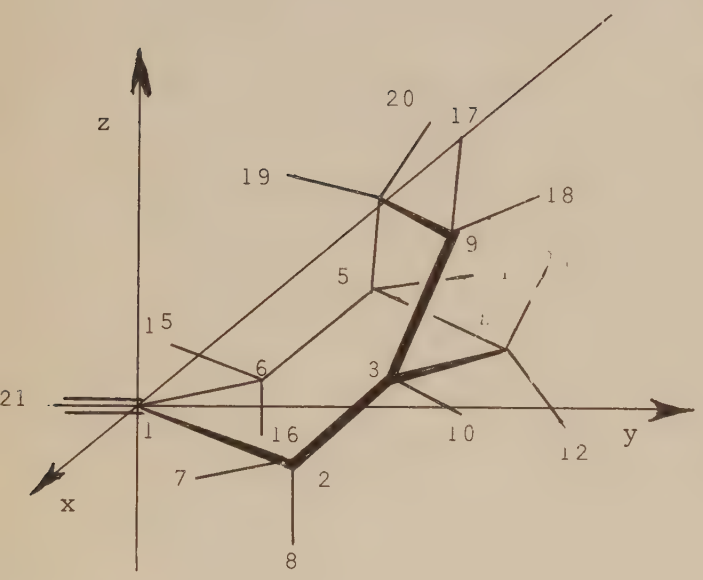
bicyclo (3.2.1) octane

37 variables



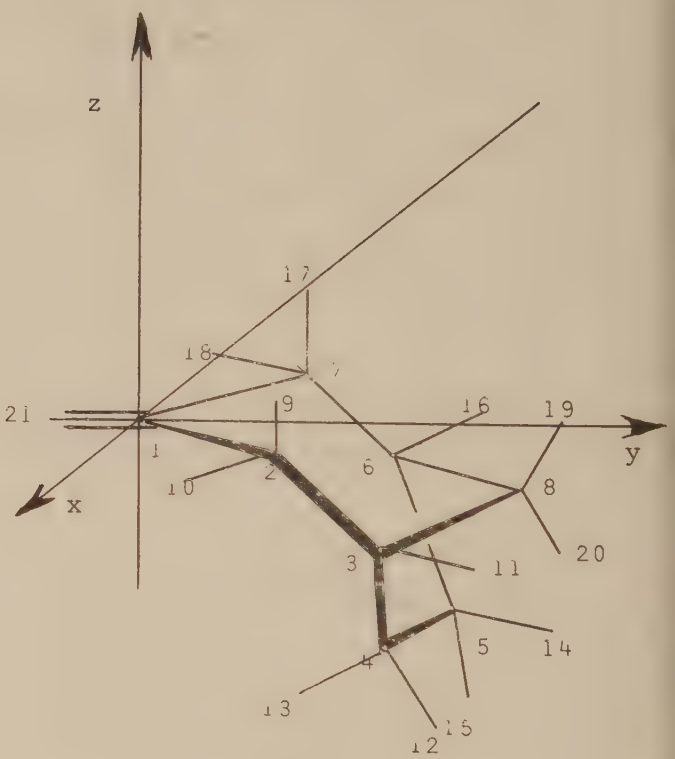
bicyclo (3.2.1) octane

14 variables



bicyclo (3.2.1) octanone-3

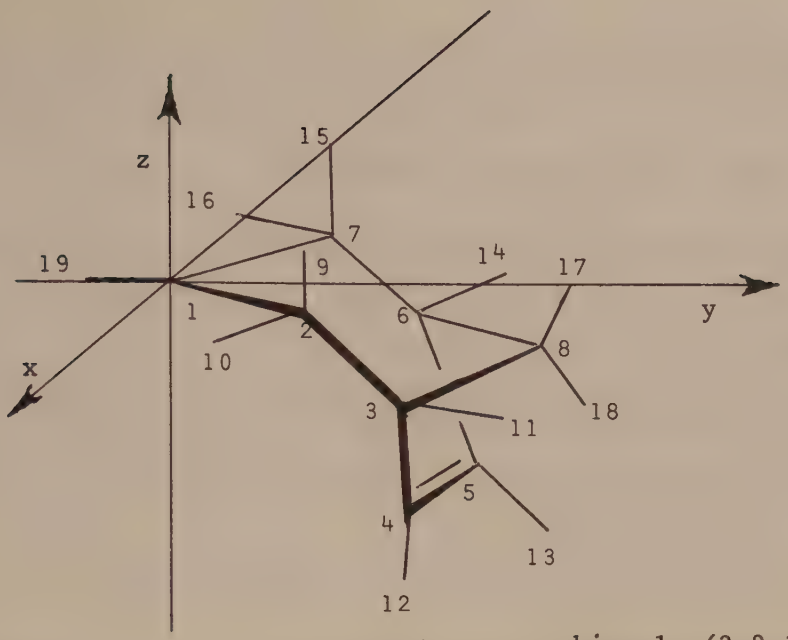
34 variables



bicyclo (3.2.1) octanone-3

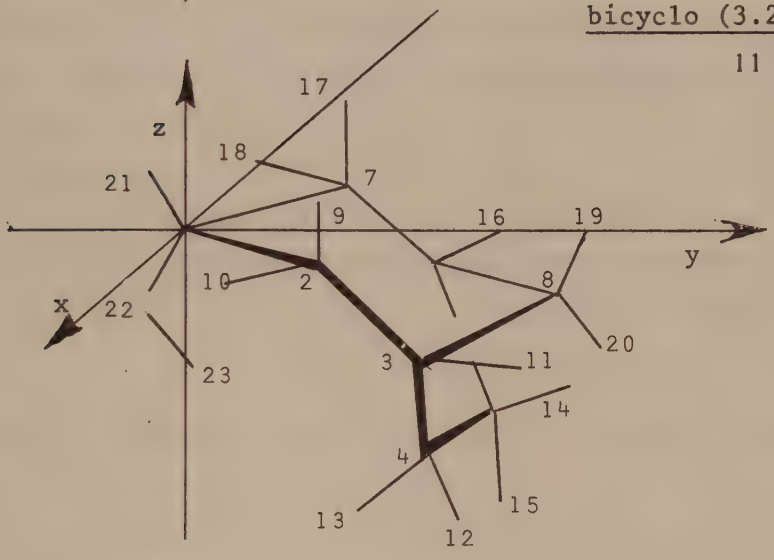
12 variables

Figure 40



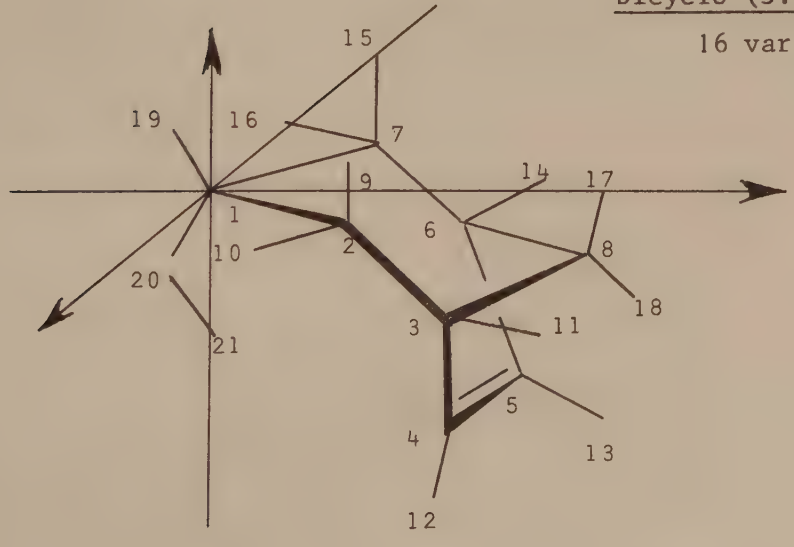
bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3

11 variables



bicyclo (3.2.1) octanol-3

16 variables



bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3

15 variables

1°/ Bicyclo (3.2.1) octane

A, B, figures 179 à 184

Le programme de calcul à 37 variables n'impose, a priori, aucune symétrie à la molécule.

La numérotation est celle de la figure 40.

Le programme de calcul à 14 variables impose un plan de symétrie, passant par les atomes 1 - 8 - 19 - 20 - 21 - 22. Les groupes méthylènes ont un plan de symétrie (angle 9 - 2 - 1 = angle 9 - 2 - 3), l'angle 11 - 3 - 2 est égal à l'angle 11 - 3 - 4.

Les longueurs de liaison (fig. 40 - 14 variables) sont :

$C_1 - C_2 = 1,532$ Å (179)

$C_2 - C_3 = 1,536$ Å (590)

Les longueurs $C_3 - C_8$, $C_3 - C_4$ (1,539 Å), ainsi que $C_8 - H$ et $C_4 - H$ (1,089 Å), sont les longueurs C — C et C — H du cyclopentane (592-426). La longueur $C_4 - C_5$ a été choisie un peu plus courte parce qu'elle n'est pas en tête de pont (164 à 166) :

$C_4 - C_5 = 1,536$ Å

$C_3 - H$ est égal à 1,108 Å (138), et les autres longueurs C — H mesurent 1,120 Å (497).

GLEICHER et SCHLEYER (25), dans un calcul au cours duquel, les longueurs de liaison étaient variables, obtenaient :

$C_1 - C_2 = 1,550$ Å

$C_2 - C_3 = 1,536$ Å

$C_3 - C_4 = 1,543$ Å

$C_3 - C_8 = 1,530$ Å

$C_4 - C_5 = 1,548$ Å

a - résultats énergétiques

En accord avec les résultats de GLEICHER et SCHLEYER (25), et ceux d'ALLINGER et de ses collaborateurs (91), nous constatons l'absence d'équilibre conformationnel. La conformation à cycle hexagonal chaise est unique.

La différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal est, selon les fonctions utilisées :

$\Delta\Sigma W$ = 5,86 kcal (A, B, fig. 181 et 182)

$\Delta\Sigma W$ = 10,94 kcal (A, B, fig. 183 et 184)

Pour le cyclohexane, calculé avec les mêmes fonctions, on trouve, respectivement :

W = 6,86 kcal (A, B, fig. 5 et 11)

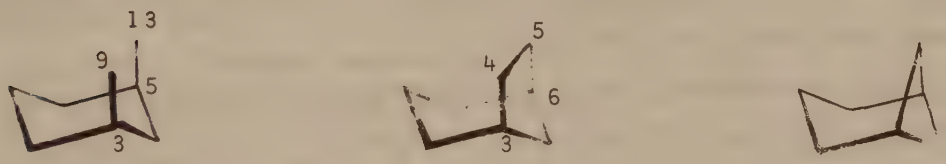
W = 12,09 kcal (A, B, fig. 1 et 7)

On observe donc une stabilisation de la conformation bateau par rapport au cyclohexane.

Les liaisons 3 — 4 et 6 — 5 (fig. 40 - 14 variables) sont les homologues des liaisons axiales 3 — 9 et 5 — 13 du cyclohexane (fig. 41) ; dans le cas du bicyclo (3.2.1) octane, ces liaisons sont maintenues pincées du fait du pont éthane.

On constate qu'il en résulte un affaiblissement de l'écart énergétique entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal. A la limite, avec le bicyclo (3.1.1) heptane, ces énergies sont égales.

Figure 41



b - résultats géométriques

Dans tous les calculs, le caractère axial ou équatorial des liaisons 2 — 9 ou 2 — 10 est atténué (fig. 40 - 14 variables). L'angle H - C_8 - H est plus grand que les autres angles H - C - H, en accord avec le pincement de l'angle C - C_8 - C correspondant (fig. 40 - 14 variables).

Ce fait mérite d'être signalé, car la plupart des études de géométries moléculaires, par diffraction électronique en phase vapeur, négligent les variations des angles H - C - H (512).

2°/ Bicyclo (3.2.1) octanone-3

A, B, figures 185 à 194

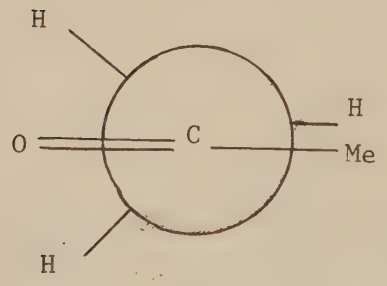
Dans les calculs à 34 variables, on ne fait aucune hypothèse a priori concernant la symétrie.
Dans les calculs à 12 variables, on fait les mêmes hypothèses de symétrie que dans les calculs à 14 variables sur l'hydrocarbure (p. 210).
Dans un certain nombre de calculs à 12 variables (A, B, fig. 189-190, 193-194), on a utilisé, pour les dièdres autour des liaisons C — CO, les paramètres suivants que nous appelons B*:

$$V\ (O = C - C - H) = 0{,}713 \text{ kcal/mole}$$

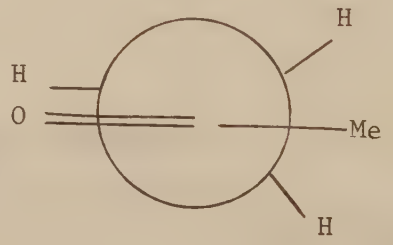
$$V\ (O = C - C - C) = 2{,}8/9 \text{ kcal/mole}$$

$$V\ (C - C_{sp^2} - C - C) = V\ (C - C_{sp^2} - C - H) = 0$$

Ces paramètres, que nous avons utilisés lors de calculs d'essais, conduisent à des résultats géométriques satisfaisants, dans le cas des cyclohexanones, mais les différences d'enthalpie calculées entre conformères, s'éloignent des résultats expérimentaux.
Nous les avons abandonnés, parce qu'ils attribuent la barrière de rotation de l'acétone (283) aux variations du dièdre O = C - C - H, dans l'hypothèse discutable où la conformation privilégiée serait la conformation (B).



(B)
$W_d = 0$



(A)
$W_d = 0{,}713$ kcal

Le dièdre C - $C_{sp}2$ - C - H est nul dans cette conformation (B), et sa contribution à la barrière de rotation est nulle, si (B) est la conformation privilégiée.

Par analogie entre l'acétone et la butanone-2 (296), on assimile le dièdre C - $C_{sp}2$ - C - C au dièdre C - $C_{sp}2$ - C - H.

Il était intéressant de comparer les résultats obtenus dans ce cas, et dans celui des paramètres de torsion du tableau 2 (p. 34), les deux jeux de paramètres conduisant à des résultats géométriques satisfaisants dans le cas des cyclohexanones.

Les longueurs de liaison sont celles de l'hydrocarbure à l'exception de :

$$C_1 - C_2 = 1{,}510 \text{ Å} \quad (184)$$

$$C_1 = O = 1{,}225 \text{ Å} \quad (179)$$

a - résultats énergétiques

Le calcul à 34 variables (A, B, fig. 185-186) est en faveur d'un équilibre conformationnel, dans la proportion de 78 % en conformère à cycle hexagonal chaise.

Dans les calculs à 12 variables (B*) (A, B, fig. 189-190), on prévoit à l'équilibre, 83 % de conformère à cycle hexagonal chaise.

Dans les autres cas, ce conformère est unique.

Ces estimations sont faites en négligeant les différences d'entropie.

Considérant, d'une part que le minimum énergétique est plus difficile à préciser quand le nombre des variables est plus grand (p. 111), et, d'autre part que les paramètres de torsion B* reposent sur une hypothèse discutable, nous déduisons que l'ensemble de ces calculs est en faveur de l'existence d'une conformation unique à cycle hexagonal chaise.

b - résultats géométriques

α - Dans toutes les conformations à cycle hexagonal bateau, le cycle est très plat. Les carbones 1 - 2 - 3 - 6 - 7 (fig. 40 - 12 variables) ou 1 - 2 - 3 - 5 - 6 (fig. 40 - 34 variables) sont quasiment coplanaires.

Par contre, il existe des différences notables en ce qui concerne les conformations à cycle hexagonal chaise. Le cycle est aplati dans les calculs à 34 variables, ceci peut provenir de l'absence de symétrie imposée aux groupements méthylènes en αα' du carbonyle.

Les conformations chaise obtenues par les calculs à 12 variables, avec les paramètres de torsion B*, ont un cycle hexagonal plus plat (A, B, fig. 189-194), que celles qu'on obtient par les calculs à 12 variables, avec les paramètres de torsion du tableau 2 (p. 34).
Puisque aucune hypothèse de symétrie a priori n'oriente les résultats obtenus par le programme de calcul à 34 variables, nous considérons que la géométrie calculée dans ce cas a plus de chance d'être fidèle à la réalité (A, B, fig. 185).

β - par la relation d'HALFORD (523), on calcule, pour les résultats (A, B, fig. 185) :

$$\nu_{C=O} \simeq 1711 \text{ cm}^{-1}$$

en très bon accord avec la valeur expérimentale (1711 cm^{-1}) (648).

γ - les liaisons $H_7 - C_2 - C_3 - C_4 - H_{11}$ et $H_8 - C_2 - C_3 - C_9 - H_{18}$ (fig. 40 - 34 variables), présentent la disposition en M ou W, favorable aux couplages à longue distance (581).
D'après la relation proposée par BARFIELD (650), on calcule :

$$^4J_{H_7H_{11}} \simeq 1 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_8H_{18}} \simeq 1,4 \text{ Hz}$$

et, d'après la relation proposée par BYSTROV et STEPANYANTS (583), on calcule :

$$^4J_{H_7H_{11}} \simeq 2,8 \text{ Hz}$$

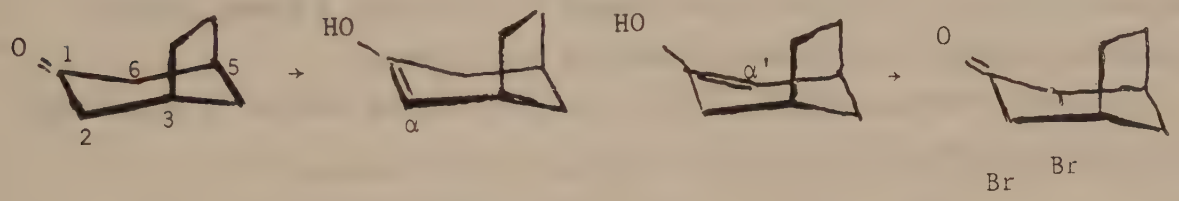
$$^4J_{H_8H_{18}} \simeq 2,2 \text{ Hz}$$

c - <u>applications à la réactivité</u>

α - l'action du perbromure de pyridinium conduit, en quelques minutes (649), au dérivé *cis* αα' dibromé diaxial.
On admet (538-585) que l'intermédiaire réactionnel est l'énol, dont la formation constitue l'étape déterminant la vitesse réactionnelle.

Si l'énolisation se fait indifféremment en direction du carbone α et du carbone α', les carbones 3 - 2 - 1 - 6 - 5 (fig. 40 - 34 variables) sont nécessairement dans un même plan. L'énol est donc géométriquement très proche de la cétone initiale, ceci peut expliquer la facilité de bromuration.

β - la réduction par le borohydrure de potassium conduit au mélange en quantités à peu près égales des deux alcools, à hydroxyles *cis* et *trans* par rapport au pont éthane. Ceci signifie que l'attaque du côté du pont éthane n'est pas génée par la présence de ce dernier, et que l'aplatissement du cycle rend les deux faces sensiblement aussi accessibles l'une que l'autre (fig. 42).



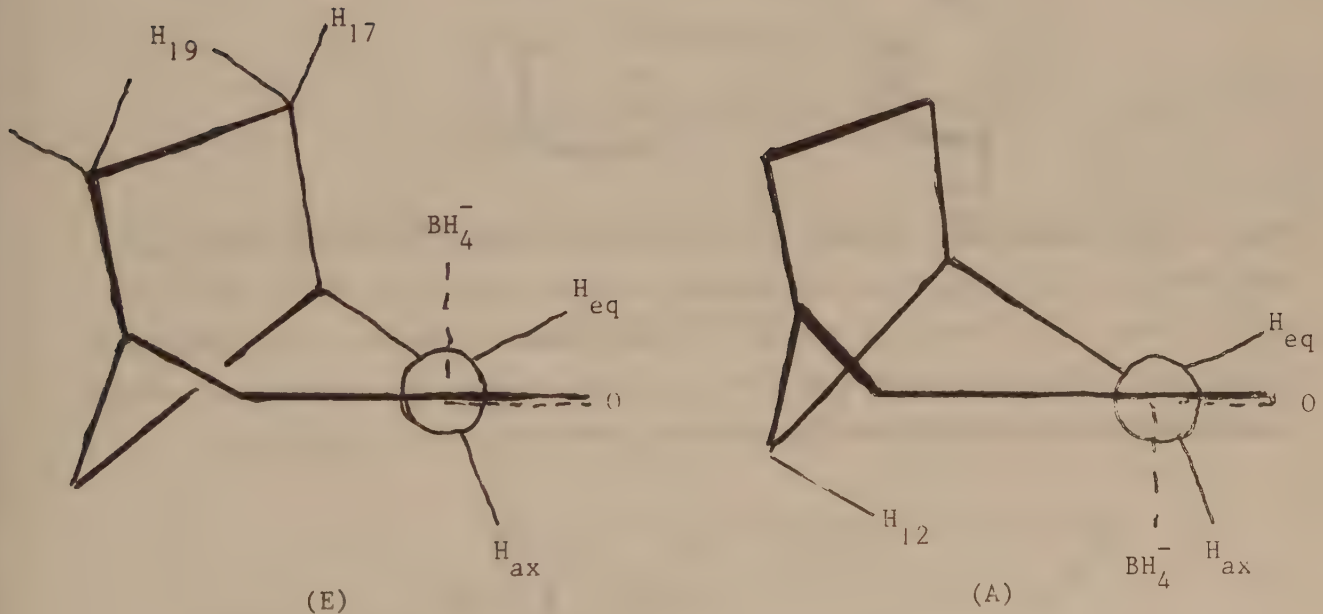


Figure 42

3°/ Bromo-2 bicyclo (3.2.1) octanone-3

A, B, figures 195 à 198

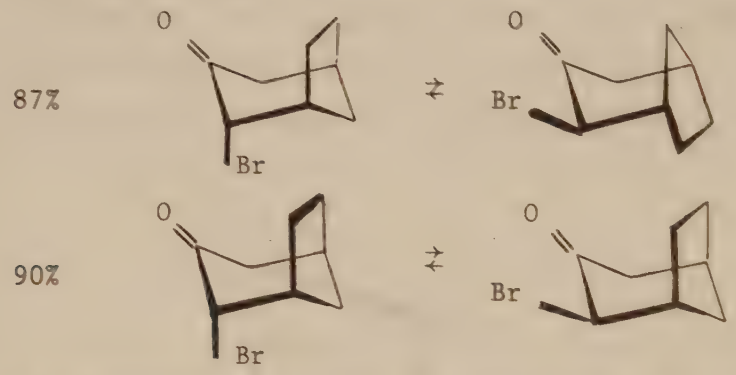
a - résultats énergétiques

Quand le brome est en position *trans* par rapport au pont éthane, le conformère à cycle hexagonal chaise et brome pseudo-axial, est favorisé à 87 % (A, B, fig. 195 et 196).

Quand le brome est en position *cis* par rapport au pont éthane, le conformère, à cycle hexagonal chaise et brome pseudo-équatorial, est favorisé à 65 % (A, B, fig. 197 et 198).

L'isomère à brome pseudo-axial en position *trans* par rapport au pont éthane, est stabilisé par 1,32 kcal, relativement à l'isomère, à brome pseudo-équatorial en position *cis* par rapport au pont éthane.

A l'équilibre thermodynamique, à 25° C, il représente donc 90 % du mélange (A, B, fig. 195 et 197).



Pour la cyclohexanone α bromée, le conformère à brome axial est stabilisé par 0,88 kcal par rapport au conformère à brome équatorial (A, B, fig. 61 et 62). Pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone α bromée, le conformère à brome axial est destabilisé par 0,08 kcal par rapport au conformère à brome équatorial (A, B, fig. 71 et 72) (cft. p. 196-197).

82%

48%

b - résultats géométriques

Les résultats expérimentaux concernent la cétone, à cycle hexagonal chaise, et à brome pseudo-axial, en position *trans* par rapport au pont éthane.

α - JEFFORD et WAEGELL (649) mesurent :

$$\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1} \quad (CH_3CN) \quad (CHCl_3)$$

Nous calculons, à l'aide des relations d'HALFORD (523) et de CANTACUZENE (398) :

$$\nu_{C=O} \simeq 1723 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(résultats A, B, fig. 195)}$$

$$\nu_{C=O} \simeq 1723 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(résultats A, B, fig. 197)}$$

Le cycle hexagonal est probablement moins plat que ceux que nous calculons, et le brome probablement plus axial.

β - on mesure (649) :

$$\lambda_{max} = 315 \text{ nm} \quad (C_6H_6) \qquad \varepsilon = 105$$

$$\lambda_{max} = 313 \text{ nm} \quad (CH_3CN) \qquad \varepsilon = 96$$

Le maximum d'absorption, pour la cétone non bromée (649) est :

$$\lambda_{max} = 280 \text{ nm} \quad (C_6H_6) \qquad \varepsilon = 19$$

On calcule, par la relation que nous avons établie (p. 145) :

$$\Delta\lambda_{max} \simeq 26 \text{ nm} \quad \text{(résultats A, B, fig. 195)}$$

et, par la relation de JULG (571) :

$$\Delta\lambda_{max} \simeq 20 \text{ nm} \quad \text{(résultats A, B, fig. 195)}$$

γ - le moment dipolaire mesuré est 3,71 D (C_6H_6) (649), alors que nous calculons 3,83 D (résultats A, B, fig. 195).

Cet écart, comme ceux que nous constatons pour les fréquences IR et le maximum d'absorption en UV, semblerait indiquer que l'aplatissement du cycle tel que nous le calculons, est exagéré.

δ - on a mesuré, pour le proton géminé au brome, les constantes de couplage suivantes (648) (fig. 40 - 34 variables) :

$$J_{H_7H_{10}} = 3 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_7H_{11}} \simeq 2 \text{ Hz}$$

Nous calculons, pour les résultats (A, B, fig. 195), à l'aide de la relation d'ABRAHAM et HOLKER (446) :

$$J_{H_7H_{10}} \simeq 1,2 \pm 0,5 \text{ Hz}$$

et, à l'aide de la relation de BYSTROV et STEPANYANTS (583):

$$^4J_{H_7H_{11}} \simeq 2,8 \text{ Hz}$$

Remarque : on attribue (648) à la bromocétone à brome équatorial (A, B, fig. 196 ou 197), une bande $\nu_{C=O}$ à 1733 cm^{-1}, un maximum d'absorption UV à 284 nm ($\varepsilon \simeq 33$), ainsi qu'en RMN un doublet à 281 Hz associé au couplage

$$J_{H^\dagger H_{10}} = 3,6 \text{ Hz}$$

$H^\dagger$: proton géminé au brome.

Pour les résultats (A, B, fig. 196), nous calculons :

$$\nu_{C=O} \simeq 1722 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{max} \simeq 299 \text{ nm}$$

$$J_{H^\dagger H_{10}} \simeq 2 \text{ Hz}$$

et pour les résultats (A, B, fig. 197) :

$$\nu_{C=O} \simeq 1723 \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda_{max} \simeq 295$ nm

$J_{H^+H_{10}} \simeq 5,6$ Hz

à l'aide des relations proposées par HALFORD (523), par CANTACUZENE (398), par ABRAHAM et HOLKER (446), et de celle que nous avons établie (p. 145). Aucune de ces prévisions ne correspond aux données expérimentales.

4°/ *Cis* dibromo-2,4 bicyclo (3.2.1) octanone-3

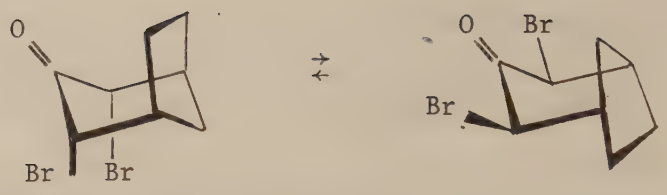
A, B, figures 199 à 218

Un certain nombre de calculs à 12 variables (A, B, fig. 205-206-209-210-215-216) sont effectués avec les paramètres de torsion B* (p. 212).
Les bromes sont en position *cis*, par rapport au pont éthane, dans les résultats (A, B, fig. 199-200-203 à 210), ils sont en position *trans*, par rapport au pont éthane, dans les résultats (A, B, fig. 201-202-211 à 218).

a - résultats énergétiques

Dans un seul calcul (A, B, fig. B* 215 et 216), le conformère à cycle hexagonal bateau est favorisé.
Selon les résultats des calculs à 34 variables, le conformère à cycle hexagonal chaise, et bromes en position *cis* par rapport au pont éthane, est favorisé à 84 % (A, B, fig. 199-200), et le conformère à cycle hexagonal chaise, et bromes en position *trans* par rapport au pont éthane est favorisé à 89 % (A, B, fig. 201-202), par rapport aux conformères respectifs à cycle hexagonal bateau.

84%



89%

Dans tous les autres résultats, le conformère à cycle hexagonal chaise est unique.

Le minimum énergétique est mieux précisé dans les résultats des calculs à 12 variables, que dans ceux des calculs à 34 variables, et les paramètres de torsion du tableau 2 (p. 34) donnent de meilleurs résultats énergétiques que les paramètres B* , de sorte que le conformère à cycle hexagonal chaise est probablement unique.

Si on s'intéresse à l'équilibre d'isomérisation, on constate, dans les résultats (A, B, fig. B* 205 et 215), et (A, B, fig. B* 209 et 217), que l'isomère à bromes équatoriaux, en position *cis* par rapport au pont éthane, est favorisé. Cependant, ces calculs ne tiennent pas compte de l'énergie attractive Br...H (W_L) qui intervient, généralement, pour stabiliser l'isomère à bromes diaxiaux.

Dans tous les autres cas (A, B, fig. 199-201, 203-211, 207-213), l'isomère à bromes diaxiaux, en position *trans* par rapport au pont éthane, est favorisé par 0,73 kcal, 0,95 kcal ou 0,72 kcal, selon les paramètres de calcul utilisés.

L'examen de modèles moléculaires montre que les bromes équatoriaux (A, B, fig. 199) sont plus encombrés par les hydrogènes latéraux H_{17} et H_{19} que les bromes axiaux (A, B, fig. 201) par l'hydrogène médian H_{12}.

Il en résulte que la différence d'entropie entre les deux isomères ne doit pas être négligeable, et qu'elle intervient en faveur de l'isomère à bromes diaxiaux.

D'une part, le minimum énergétique est mieux localisé dans les résultats des calculs à 12 variables, que dans ceux des calculs à 34 variables (p. 111), d'autre part, les fonctions du tableau 8 (p. 61), et les paramètres de torsion du tableau 2 (p. 34) sont plus satisfaisants, sur le plan énergétique, que les autres jeux de fonctions et paramètres de torsion.

Il en résulte que la différence d'énergie calculée dans le cas le plus sûr est 0,95 kcal (A, B, fig. 203-211).
On peut en conclure que l'isomère à bromes diaxiaux est favorisé à 84 % au moins. Et, si la différence d'entropie est de l'ordre de 2 u e, la proportion d'isomère à bromes diaxiaux s'élève à 93 %.

> 84%

b - <u>résultats géométriques</u>

α - comme pour la cétone non bromée, l'aplatissement des conformations à cycle hexagonal chaise est plus grand dans les résultats des calculs à 34 variables, que dans les résultats des calculs à 12 variables. Parmi les résultats des calculs à 12 variables, ceux qui sont obtenus avec les paramètres de torsion B*, représentent un cycle plus plat que ceux qui sont obtenus avec les paramètres de torsion du tableau 2 (p. 34).

β - avec les résultats (A, B, fig. 211), on calcule :

$\nu_{C=O} \simeq 1727\ cm^{-1}$ (523-398)

$\lambda_{max} \simeq 343$ nm (relation p. 145)

$\mu \simeq 4{,}12$ D

en bon accord avec les valeurs expérimentales (648-649) :

$\nu_{C=O} = 1725\ cm^{-1}$ ($CHCl_3$) et $1722\ cm^{-1}$ (CH_3CN)

$\lambda_{max} = 342$ nm (C_6H_6) et 341 nm (CH_3CN)

$\mu = 4{,}20$ D (C_6H_6)

γ - sur le spectre de RMN, WAEGELL et JEFFORD (648) mesurent :

$$J_{H_{10}H_{11}} = 3 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_{10}H_{20}} = 1{,}8 \text{ Hz}$$

Nous calculons, pour les résultats (A, B, fig. 211), à l'aide de la relation d'ABRAHAM et HOLKER (446) :

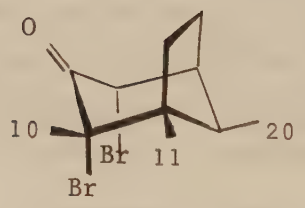
$$J_{H_{10}H_{11}} \simeq 3{,}5 \pm 0{,}5 \text{ Hz}$$

Avec la relation proposée par BARFIELD (650), nous calculons :

$$^4J_{H_{10}H_{20}} \simeq 1{,}1 \text{ Hz}$$

et avec la relation proposée par BYSTROV et STEPANYANTS (583) :

$$^4J_{H_{10}H_{20}} \simeq 3{,}1 \text{ Hz}$$



c - application à la réactivité

La réduction par le borohydrure de potassium conduit à la bromhydrine à hydroxyle en position *cis* par rapport aux bromes, résultant d'une attaque du carbonyle du côté opposé aux bromes (648-649) (fig. 43 - état de transition (E) p. 225).

5°/ *Trans* dibromo-2,4 bicyclo (3.2.1) octanone-3

A, B, figures 219-220

a - résultats énergétiques

Le conformère à cycle hexagonal chaise est favorisé à 88 %.

En présence de traces d'acide bromhydrique, la cétone *cis* dibromée s'isomérise pour donner le dérivé *trans*, dans une proportion de 80 % environ (648). Or, selon nos calculs, la cétone *cis* dibromée, à bromes axiaux (A, B, fig. 200), serait plus stable que l'isomère *trans* dibromé.

∿ 80%

Nous avions constaté la même contradiction entre le calcul et l'expérience pour la cyclohexanone αα' dibromée, et avions tenté de l'expliquer par notre méconnaissance des phénomènes d'induction dipolaire, à travers le cycle, dans le cas des dérivés *trans* (p. 159).

b - résultats géométriques

α - on calcule, pour le conformère (A, B, fig. 219) :

$\nu_{C=O} \simeq 1734\ cm^{-1}$ (523-398)

$\lambda_{max} \simeq 320$ nm (relation établie p. 145)

Les valeurs expérimentales sont (648) :

$\nu_{C=O} = 1735\ cm^{-1}$ ($CHCl_3$)

$\lambda_{max} = 304$ nm $\quad \varepsilon = 125$ ($CHCl_3$)

$\lambda_{max} = 306$ nm $\quad \varepsilon = 112$ (dioxane)

L'accord est bon en ce qui concerne la fréquence IR $\nu_{C=O}$, mais moins

satisfaisant en ce qui concerne le maximum d'absorption en UV.
Le moment dipolaire n'a pas été mesuré car le produit est instable.

β - sur le spectre de RMN, WAEGELL et JEFFORD (648) relèvent :

$$J_{H_{15}H_{14}} = 3,2 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_{15}H_{11}} = 2 \text{ Hz}$$

$$J_{H_8H_{10}} = 3,3 \text{ Hz}$$

$$^4J_{H_8H_{18}} \simeq 0,7 \text{ Hz}$$

Les valeurs calculées ne sont pas satisfaisantes :

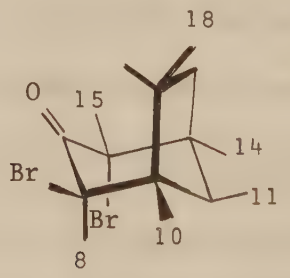
$$J_{H_{15}H_{14}} \simeq 1,1 \text{ Hz (446)}$$

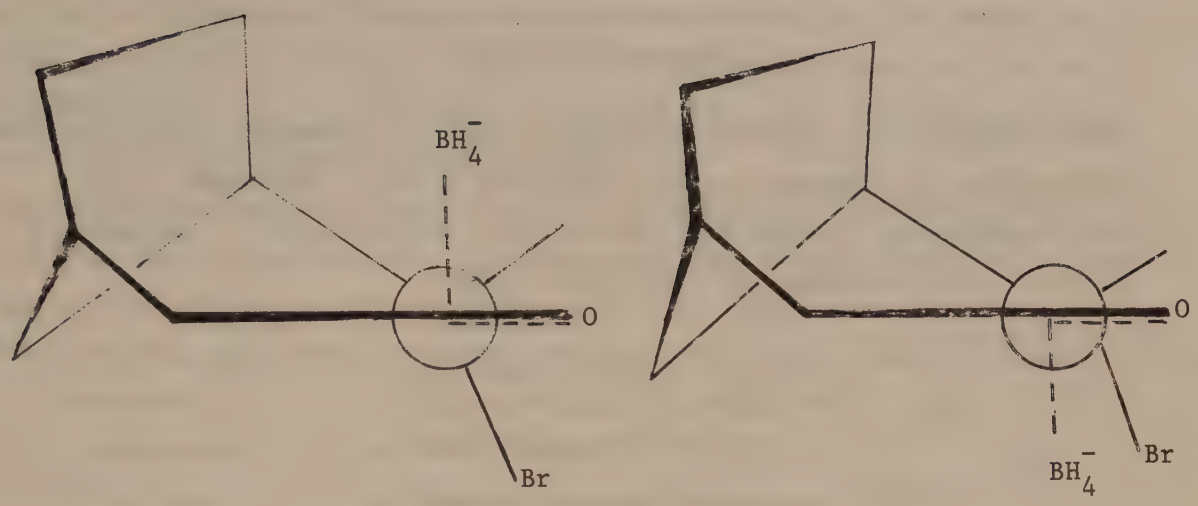
$$J_{H_8H_{10}} \simeq 6,4 \text{ Hz (446)}$$

$$^4J_{H_{15}H_{11}} \simeq 3 \text{ Hz (583)}$$

$$^4J_{H_8H_{18}} \simeq 3 \text{ Hz (583)}$$

Les valeurs des angles dièdres se situent dans une région des courbes de "KARPLUS", ayant une forte pente, de sorte qu'une faible variation des angles se traduit par une forte variation des constantes de couplage.



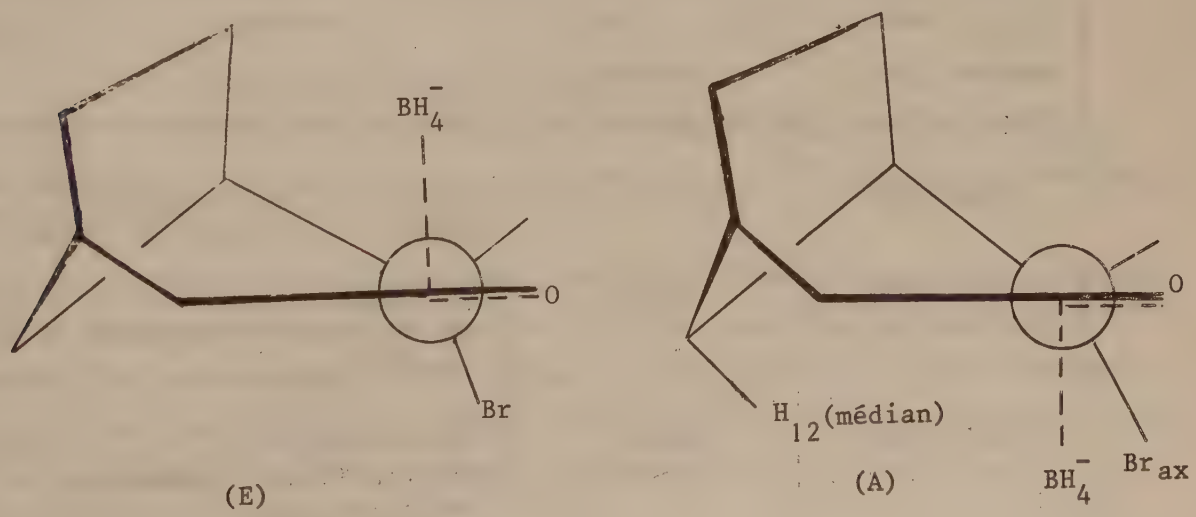


(E) (A)

Figure 43

c - application à la réactivité

La réduction par le borohydrure de potassium conduit à la bromhydrine à hydroxyle en position *trans* par rapport au pont éthane, résultant d'une attaque du carbonyle du côté opposé au brome axial (648) (fig. 44). L'état de transition (A) est défavorisé, par rapport à l'état (E), par les interactions du réactif avec, d'une part, l'hydrogène H_{12}, et d'autre part, le brome axial.



(E) (A)

Figure 44

6°/ Bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3, et dérivés méthylés

A, B, figures 221 à 228

Cette cétone et ses dérivés méthylés en αα' du carbonyle sont actuellement étudiés dans le laboratoire du professeur H. M. R. HOFFMANN (539).
Les longueurs de liaison sont celles de la bicyclo (3.2.1) octanone-3 (p. 213), à l'exception de (fig. 40 p. 209) :

$C_3 - C_4 = 1{,}501$ Å (46-140)
$C_4 - C_5 = 1{,}331$ Å (46-140)
$C_4 - H = 1{,}088$ Å (46-140)

On utilise un programme de calcul à 11 variables, imposant un plan de symétrie à la molécule, et une symétrie locale C_{2v} aux groupes - CH_2 -, - CHMe -, - CMe_2 -, et les atomes H_{12} et H_{13} sont astreints à demeurer dans le plan 3 - 4 - 5 - 6.

a - résultats énergétiques

Il n'y a pas d'équilibre conformationnel ; les conformères à cycle hexagonal chaise sont uniques.

b - résultats géométriques

On calcule les fréquences $\nu_{C=O}$ du tableau 22, à l'aide de la relation d'HALFORD (523) :

TABLEAU 22

$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) mesures (CCl_4)	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) calculs	dérivés	figures
1700 (652)	1716,0	bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3	A, B, 221
≃ 1710 (539)	1714,2	*cis* diméthyl-2,4 bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 (Me_{dieq})	A, B, 223
≃ 1710 (539)	1708,4	*cis* diméthyl-2,4 bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 (Me_{diax})	A, B, 225
1695 (539)	1707,8	tétraméthyl-2,2,4,4 bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3	A, B, 227

Par analogie avec les cétones précédentes, nous pensons que si nous avions utilisé un programme n'imposant aucune symétrie aux groupes en αα' du carbonyle, le cycle aurait été plus plat. Par conséquent, nous aurions calculé des fréquences $\nu_{C=O}$ inférieures à celles du tableau 22, et en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

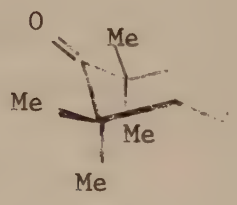
Cependant, dans le cas de ces cétones, la relation d'HALFORD (523) conduit à calculer des angles C - CO - C très grands, par exemple, pour la tétraméthyl-2,2,4,4 bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3, C - CO - C > 129°.

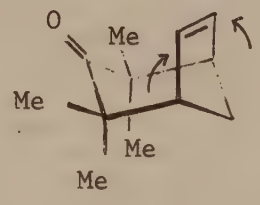
Nous pensons, que dans ces composés, il existe des facteurs de variations de la fréquence $\nu_{C=O}$, plus importants que la valeur de l'angle C - CO - C (cft. verbanone p. 177 et isoverbanone p. 180).

On relève, pour la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclohexanone (548-651) :

$$\nu_{C=O} = 1698\ cm^{-1}\ (CCl_4)$$

Il semble que cette dernière soit un peu moins plate que la cétone à pont éthène (effet antiRéflexe).





c - <u>applications à la réactivité</u>

α - Les deux cétones αα' *cis* diméthylées sont obtenues par cyclo-addition, à partir du cyclopentadiène et de la dibromo-2,4 pentanone-3, en présence du couple Zn - Cu (539).

On obtient légèrement plus de cétone à méthyles diéquatoriaux. Aucune épimérisation n'est sensible sur le spectre RMN du mélange, après trois jours. HOFFMANN(539) reconnaît que cette méthode, pour apprécier le taux d'épimérisation, n'est pas précise. Cependant, ce résultat est en désaccord avec ceux des calculs selon lesquels, l'isomère diéquatorial est plus stable de 2,54 kcal que l'isomère diaxial.

β - le spectre de masse de ces cétones (539-652) montre un pic intense, correspondant à la rupture d'une liaison C — C en α du carbonyle, suivie de la perte d'une molécule de cétène $CH_2 = C = O$.
Ceci peut être interprété comme le signe que, dans ces composés, la tension la plus grande se situe dans les liaisons voisines du carbonyle.
Selon nos calculs, ces molécules pourraient être considérées comme des cyclopentènes pontés par une propanone, les angles du pont propanone étant beaucoup plus déformés que ceux du cycle pentagonal. La tension est donc plus forte dans le pont propanone, que dans le reste de la molécule, en bon accord avec le clivage observé.

7°/ Bicyclo (3.2.1) octanol-3

A, B, figures 229 à 236

Sur l'isomère endo, le groupement hydroxyle est du même côté du cycle hexagonal que le pont éthane ; il est de l'autre côté du cycle hexagonal, sur l'isomère exo.

Chaque isomère se présente sous deux conformations, le cycle hexagonal est chaise ou bateau. De plus, il existe dans chaque cas, quatre isomères privilégiés de rotation, deux à deux symétriques par rapport au plan yz (fig. 40 p. 209), le dièdre $H_{23} - O - C_1 - H_{21}$ étant inférieur ou supérieur à 90° (tableau 23).

Les longueurs de liaison sont celles du bicyclo (3.2.1) octane (p. 210) avec :

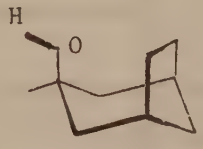
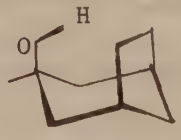
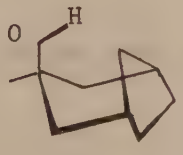
$$C_1 - O = 1{,}416 \text{ Å} \quad (47)$$

$$O - H = 0{,}952 \text{ Å} \quad (47)$$

a - résultats énergétiques

Les conformères à cycle hexagonal chaise sont plus stables que les conformères à cycle hexagonal bateau (tableau 23).

TABLEAU 23

isomère exo	isomère endo
20,02 kcal	 21,76 kcal
27,28 kcal	25,86 kcal
22,50 kcal	 25,28 kcal
 30,04 kcal	27,05 kcal

b - résultats géométriques

On a rassemblé sur le tableau 24, les résultats des mesures et des calculs concernant les constantes de couplage du proton, géminé à l'hydroxyle, avec les protons vicinaux.

isomère exo (A, B, fig. 235)		
	mesures	calculs
$J_{H_{21}H_{10}}$	5,5 Hz (648) 6,0 Hz (653)	4,6 Hz† 4,9 Hz††
$J_{H_{21}H_9}$	10 Hz (648) 10,5 Hz (653)	10,9 Hz† 10,8 Hz††
isomère endo (A, B, fig. 231)		
	mesures	calculs
$J_{H_{21}H_{10}}$	2,9 Hz (648) 3,0 Hz (653)	2,2 Hz† 0,9 Hz††
$J_{H_{21}H_9}$	2,9 Hz (648) 3,0 Hz (653)	6,3 Hz† 6,2 Hz††

TABLEAU 24 : Constantes de couplage du bicyclo (3.2.1) octanol-3

† : *valeur calculée à l'aide de la relation de TEISSEIRE et de ses collaborateurs (444).*

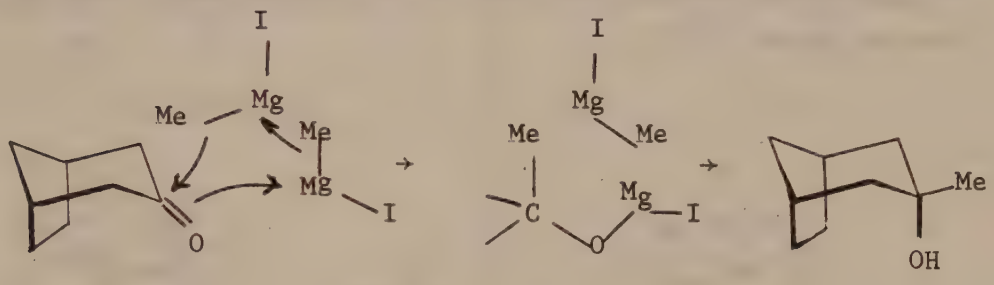
†† : *valeur calculée à l'aide de la relation que nous avons établie (p. 95).*

L'accord est satisfaisant pour l'isomère exo, mais moins bon dans le cas de l'isomère endo.

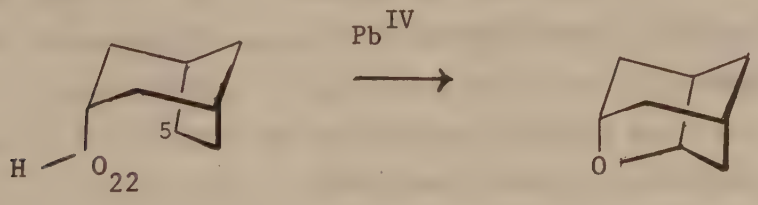
c - applications à la réactivité

α - le bicyclo (3.2.1) octanol-3 a été préparé (648) par réduction de la cétone, au moyen du borohydrure de potassium. On obtient les deux isomères en quantités presque équivalentes (p. 215).

β - par réduction magnésienne de la cétone (CH_3MgI dans THF) (657), on prépare l'isomère endo du méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3. En admettant un mécanisme réactionnel (schématique et qui fait abstraction du solvant) (655-656-654 p. 164), on voit que la formation du volumineux complexe cyclique intermédiaire est stériquement favorisée sur la face opposée au pont éthane, et conduit à l'isomère endo.



γ - cet alcool (méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3), ainsi que l'alcool secondaire (bicyclo (3.2.1) octanol-3), ont été traités par le tétraacétate de plomb, et on a comparé les rendements obtenus en éthers cycliques (657), soit 51 % à partir de l'alcool méthylé, et 30 à 40 % à partir de l'alcool secondaire.



Selon MORIARTY et WALSH (658), la distance $O_{22}...C_5$ joue un rôle important dans ces cyclisations, et doit être comprise entre 2,5 et 2,8 Å, pour que la réaction transannulaire ait lieu.

Nous avons alors entrepris le calcul des conformations de l'alcool tertiaire méthylé, afin de vérifier si un effet stérique pouvait rendre compte des différences de rendements en éthers cycliques.

δ - le bicyclo (3.2.1) octanol-3, exo, ne se cyclise pas, lorsqu'il est placé dans les mêmes conditions. On aurait pu s'attendre à une cyclisation $O_{22}...C_8$ sur la conformation à cycle hexagonal bateau.

D'après les résultats de nos calculs, les conformations bateau sont énergétiquement interdites. Ceci est en bon accord avec l'absence de cyclisation de cet alcool.

8°/ Méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3

A, B, figures 237 à 244

a - résultats énergétiques

On voit sur le tableau 25 (p. 233) que les conformations chaise sont uniques. Contrairement à l'alcool non méthylé, l'isomère endo, à méthyle équatorial, est plus stable que l'isomère exo.

Enfin, pour les deux alcools, secondaire et tertiaire, ce sont les mêmes isomères de rotation qui sont favorisés.

b - résultats géométriques

Les distances $O_{22}...C_5$ sont :

2,371 Å	alcool tertiaire	(A, B, fig. 239)
2,439 Å	alcool secondaire	(A, B, fig. 231)

La distance, plus courte dans le cas de l'alcool tertiaire, peut expliquer le meilleur rendement en éther cyclique obtenu par oxydation au tétra-acétate de plomb (657).

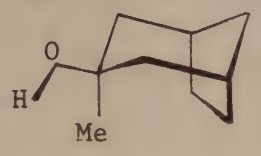
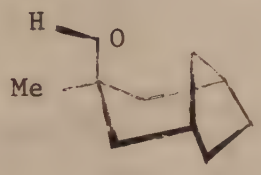
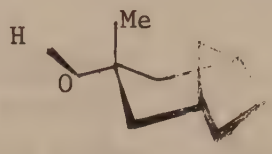
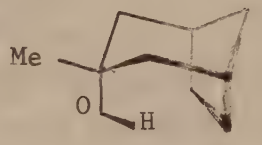
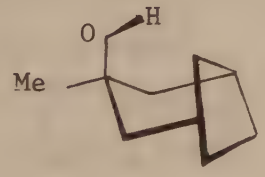
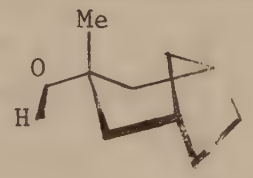
isomère exo	isomère endo
 32,93 kcal	29,51 kcal
 34,96 kcal	 37,71 kcal
33,42 kcal	 31,13 kcal
 35,57 kcal	 37,54 kcal

TABLEAU 25 : Energies du méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octanol-3

9°/ Bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3

A, B, figures 245 à 252

Il était intéressant de comparer les données cinétiques concernant l'acétolyse des tosylates d'exo et endo bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3 (659), et d'exo et endo bicyclo (3.2.1) octyl-3 (655).
C'est la raison pour laquelle, nous avons calculé les conformations du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3.
Les longueurs de liaison sont celles de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3, à l'exception de :

$$C - O = 1{,}416 \text{ Å} \quad (47)$$

$$O - H = 0{,}952 \text{ Å} \quad (47)$$

a - résultats énergétiques

D'après le tableau 26 (p. 235), les conformations chaise sont uniques. L'isomère exo est le plus stable (cft. bicyclo (3.2.1) octanol-3 p. 229). Ceci est en excellent accord avec les résultats expérimentaux (659) selon lesquels, la composition à l'équilibre d'isomérisation est de 94,7 % d'alcool exo.

b - résultats géométriques

Les résultats des mesures et des calculs des constantes de couplage du proton méthine géminé au groupement hydroxyle, sont dans le tableau 27. L'accord n'est qu'approximatif.

isomère exo (A, B, fig. 249)		
	calculs†	mesures
$J_{H_{19}H_9}$	12,4 Hz	9,5 Hz (659)
$J_{H_{19}H_{10}}$	5,5 Hz	6,5 Hz (659)

TABLEAU 27 : Constantes de couplage du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3

† : *les calculs sont effectués à l'aide de la relation que nous avons établie (p. 95).*

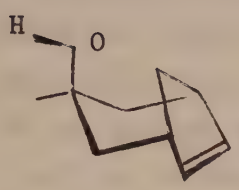
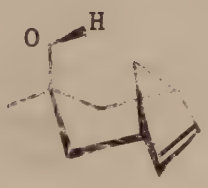
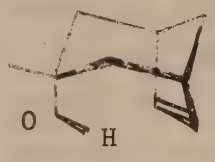
isomère exo	isomère endo
	
33,64 kcal	32,25 kcal
27,25 kcal	28,77 kcal
	
37,95 kcal	35,65 kcal
	
30,92 kcal	33,00 kcal

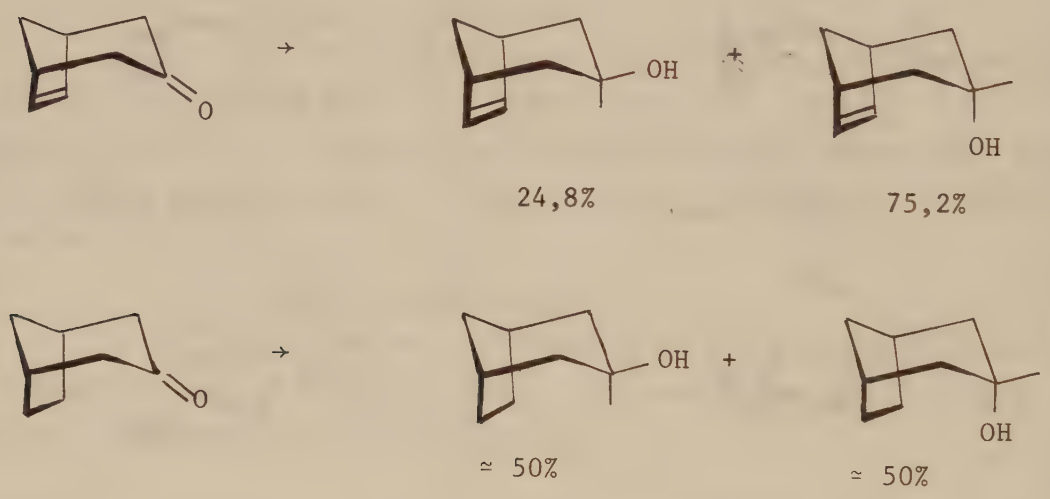
TABLEAU 26 : Energies du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3

c - applications à la réactivité

α - la réduction de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 (A, B, fig. 221), au moyen du borohydrure de sodium (659), conduit à 24,8 % d'alcool exo, et 75,2 % d'alcool endo.

On peut remarquer que la proportion d'alcool endo est supérieure à la proportion de bicyclo (3.2.1) octanol-3 endo, obtenu par réduction, au moyen du borohydrure de potassium, de la bicyclo (3.2.1) octanone-3 (648). Or, le cycle hexagonal de la bicyclo (3.2.1) octanone-3 (A, B, fig. 187) est moins plat que celui de la cétone éthylénique (A, B, fig. 221), et le pont éthane est plus encombrant que le pont éthène sur la face bateau. La face chaise, opposée au pont éthane, semblerait donc stériquement plus accessible aux réactifs, dans la bicyclo (3.2.1) octanone-3. La proportion d'alcool endo devrait, par conséquent, être plus grande (fig. 45).

Figure 45



Cependant, l'examen du tableau 28 (p. 237) montre que la différence d'énergie entre la cétone et l'alcool endo est plus grande, dans le cas du pont éthane, que dans celui du pont éthène, et, que la différence d'énergie entre la cétone et l'alcool exo est, au contraire, à peine plus grande dans le cas du pont éthène.

Si on admet que l'état de transition est voisin des produits (carbone 3 sp^3), on voit qu'il est plus difficile d'obtenir l'alcool endo, à partir de la bicyclo (3.2.1) octanone-3 (pont éthane), qu'à partir de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 (pont éthène).

TABLEAU 28 : Réduction de la bicyclo (3.2.1) octanone-3, et de la bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3.

	ΣW (pont éthane)	ΣW (pont éthène)
cétone	17,1 kcal	24,3 kcal
alcool endo	21,8 kcal	28,8 kcal
alcool exo	20,0 kcal	27,3 kcal
Δ ΣW (alcool endo - cétone)	4,7 kcal	4,5 kcal
Δ ΣW (alcool exo - cétone)	2,9 kcal	3,0 kcal

Ceci peut expliquer les différences de proportions en alcools isomères obtenus, à partir de l'une et l'autre cétone.

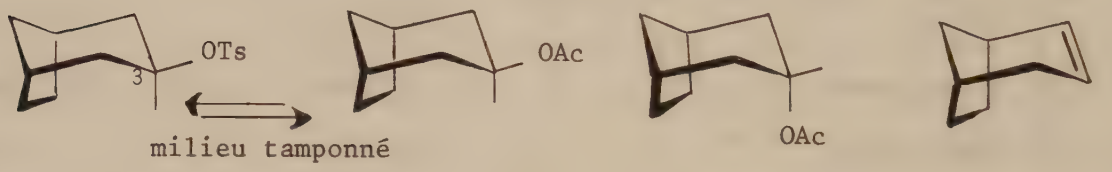
β - l'acétolyse des tosylates est une réaction apparemment du premier ordre, les résultats expérimentaux pour l'acétolyse des tosylates de bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3 sont rapportés dans le tableau 29.

TABLEAU 29 : Cinétique de l'acétolyse des tosylates de bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3.

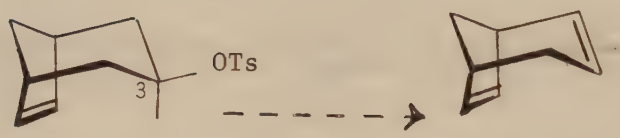
pont éthane	k (25° C) (s^{-1})	pont éthène	k (25° C) (s^{-1})
alcool exo	$4,87.10^{-7}$ (653)	alcool exo	$1,4.10^{-7}$ (659)
alcool endo	$5,32.10^{-6}$ (653)	alcool endo	$3,5.10^{-6}$ (659)

L'acétolyse est plus rapide, dans le cas des tosylates à pont éthane, ce qui traduit que l'encombrement de ce dernier est plus grand que celui du pont éthène.

Enfin, on obtient toujours une plus grande quantité de produit d'élimination, dans le cas des tosylates à pont éthène, ceci (cft. tableau 28) montre encore que la décompression stérique est moins grande, dans le cas des composés à pont éthène, lorsque le carbone 3 passe de l'hybridation sp^3 à l'hybridation sp^2, que dans le cas des composés à pont éthane.



0% 64,2% 35,8%

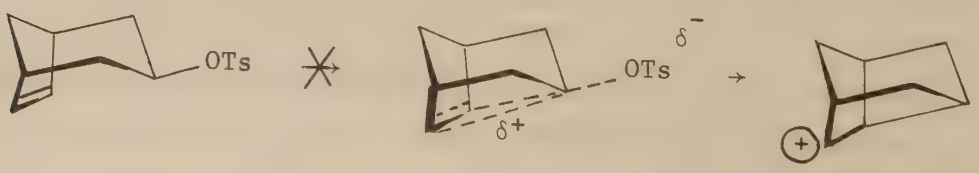


22% à 32%

γ - l'acétate de bicyclo (3.2.1) octène-6 yl-3 endo est converti en éther cyclique, par chauffage dans l'acide acétique contenant de l'acide paratoluènesulfonique, alors que l'acétate de l'alcool exo est stable dans les mêmes conditions.

Ceci est en accord avec les résultats de nos calculs selon lesquels, les conformations chaise sont uniques.

La distance $O_{20}\cdots C_4$ est calculée égale à 2,826 Å (A, B, fig. 245). Elle est plus grande que dans le cas des alcools à pont éthane. Ceci peut être rapproché du fait qu'on n'a pas pu mettre expérimentalement en évidence (659), une participation du pont éthène, à la stabilisation de l'état de transition, au cours de la solvolyse du tosylate.



Les dérivés du bicyclo (3.2.1) octane que nous avons étudiés, sont en conformation rigide, cyclohexane chaise - cycloheptane bateau, en accord avec les travaux de FAVRE (660), et ceux de JEFFORD et WAEGELL (648-649).
Selon un calcul d'HENDRICKSON (8-661-662), la différence d'énergie, entre les conformations chaise et bateau, est 6,93 kcal pour le cyclohexane, et seulement 0,86 kcal pour le cycloheptane. Ce dernier existe, de préférence, en conformation "twist chair", dont l'énergie est inférieure de 2,16 kcal à celle de la conformation chaise.

chaise
2,16 kcal

bateau
3,02 kcal

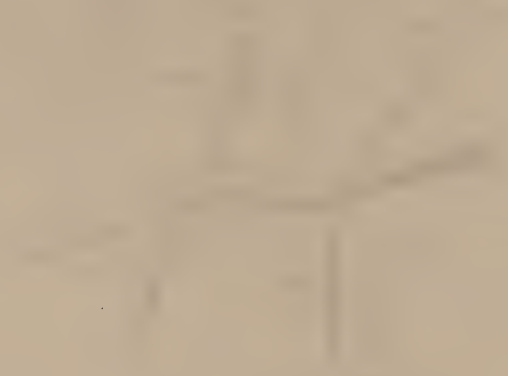
"twist chair"
0 kcal

Les conformations du bicyclo (3.2.1) octane, à cycle hexagonal chaise, et cycle heptagonal bateau, sont donc énergétiquement plus stables que les conformations à cycle hexagonal bateau, et cycle heptagonal chaise.
On observe des différences de même signe, entre les conformations du cyclohexène et du cycloheptène (661-663).
On a pu expliquer les taux relatifs de cyclisation des alcools gem-méthylé et non méthylé, par des effets stériques, et rendre logiques les résultats de l'acétolyse des tosylates du bicyclo (3.2.1) octanol-3, et du bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3.
Nous avons porté sur les figures B, 253 et 254, les projections des angles dièdres autour de la liaison 1 — 2 pour les isomères de rotation privilégiés des trois alcools.
Le pincement dû au pont éthane, conduit à des déformations géométriques du cycle hexagonal, de même sens que celles qui ont été observées, dans la série du bicyclo (3.1.1) heptane, et de sens opposé à celles qu'on observe, dans la série du tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane.
Sur le plan des énergies, on constate la stabilisation de la cétone α bromée à brome axial, et de la cétone *cis* αα' dibromée à bromes diaxiaux. Ces effets sont opposés à ceux qui concernent la destabilisation des cétones correspondantes, dans la série du tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane, et de même sens

que ceux qu'on observe dans la série du bicyclo (3.1.1) heptane.
On voit donc apparaître un certain nombre de "lois", liées au pincement, ou à la répulsion des liaisons axiales en 1...3 sur un cycle hexagonal. Ces "lois" font l'objet de la dernière partie de cette étude.

CHAPITRE VI

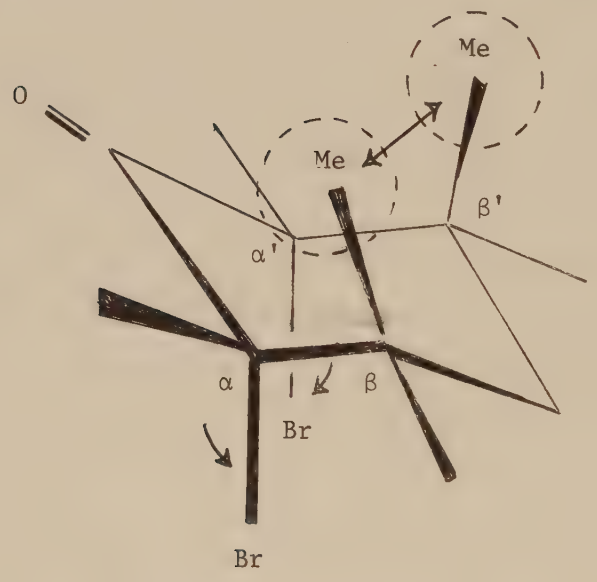
L'EFFET REFLEXE



Pour expliquer les différences de comportement, entre les dérivés bromés de la cyclohexanone, et ceux de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, SANDRIS et OURISSON (80) ont émis l'hypothèse qu'il existait un effet de transmission conformationnelle (664) nouveau, appelé Effet Réflexe, dans les dérivés de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone. En effet, dans le mélange en équilibre des dérivés αα' dibromés de la cyclohexanone, l'isomère *trans* existe dans la proportion de 85 % (384). Par contre, dans le mélange en équilibre des dérivés αα' dibromés de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, l'isomère *cis* diéquatorial prédomine largement (80).

Ceci peut être expliqué de la façon suivante :

la présence de deux méthyles *cis* diaxiaux en ββ', conduit à des déformations du cycle hexagonal.

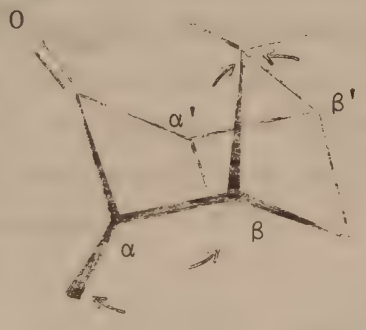


La répulsion, entre les deux liaisons axiales C — Me, entraîne un pincement des liaisons axiales en αα', de l'autre côté du cycle, et par suite, la destabilisation des substituants axiaux en αα', notamment s'ils sont volumineux (fig. 46).

Inversement, le pincement des liaisons axiales en ββ' doit conduire à une ouverture des liaisons axiales en αα', de l'autre côté du cycle, et à la

stabilisation des substituants αα' diaxiaux.
Cet Effet anti-Réflexe a été vérifié expérimentalement (648-649-610-630-631) sur des dérivés de la bicyclo (3.2.1) octanone-3, et de la diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3.
Sur la bicyclo (3.2.1) octanone-3, le pont éthane maintient pincées les "liaisons axiales" en ββ' ; le pont gem-diméthyle joue le même rôle dans la diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3, mais, dans ce dernier cas, l'effet conformationnel se complique du fait des interactions introduites par les deux méthyles.

Les conséquences de l'ouverture ou du pincement des liaisons axiales en ββ' sont, d'ordre géométrique, et énergétique.
Cet effet n'est pas particulier aux cétones, ni aux cycles hexagonaux hexacarbonés. Nous avons vu, au cours des chapitres précédents, qu'il existait des déformations géométriques, et des effets énergétiques, liés au pincement, ou à l'ouverture de liaisons axiales en 1...3, dans les hydrocarbures, et les alcools.
WAEGELL et OURISSON (665), puis ZAHRA, WAEGELL et JEFFORD (666) ont mis en évidence l'existence de l'Effet Réflexe, dans les hétérocycles (tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyranone-4).



1°/ Aspects géométriques des Effets Réflexe et anti-Réflexe

Par la suite, nous utiliserons les abréviations suivantes :

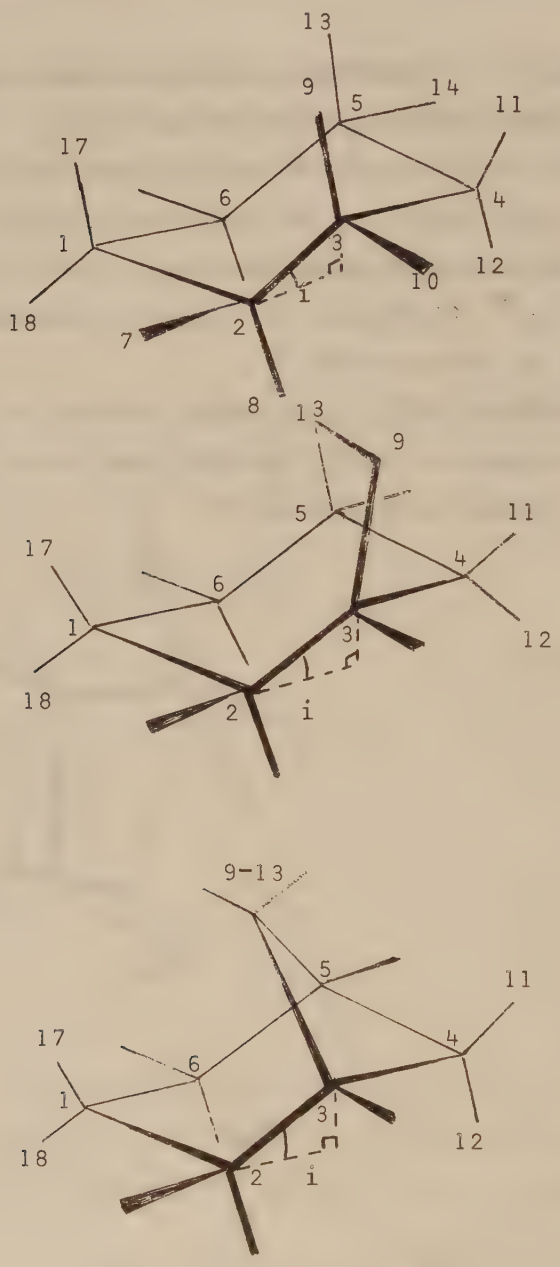
cyclohexanone, C

tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, TC

diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3, BCH

bicyclo (3.2.1) octanone-3, BCO

Figure 47



La figure B, 255 montre le pincement des liaisons axiales en αα' sur TC, lié à l'ouverture des liaisons axiales en ββ'. Réciproquement, on observe l'ouverture des liaisons axiales en αα' sur BCO et BCH, liée au pincement des liaisons axiales en ββ', relativement à la cyclohexanone.
La figure B, 256 montre l'aplatissement du cycle au niveau de l'angle dièdre C - C_1 - C_2 - C dans BCO et BCH, et l'ouverture de ce même angle dièdre dans TC.
La figure B, 257 montre que la présence des deux méthyles en ββ', équatoriaux, sur TC, complique le phénomène.
La figure B, 258 montre qu'autour des liaisons 3 — 4 et 4 — 5, les dièdres C - C - C - C s'ouvrent dans BCO et BCH, et se ferment dans TC, par rapport à C. On observe le phénomène inverse (B, fig. 256) pour les dièdres C - C_1 - C_2 - C et C - C_6 - C_1 - C.
En effet, les liaisons axiales en αα' du carbonyle, sont pincées sur TC, et ce sont les liaisons axiales en ββ' du carbonyle qui sont pincées sur BCO et BCH. On observe donc, que les déformations géométriques, au niveau de la jonction C_α...$C_{\alpha'}$ sur TC, sont celles que l'on trouve, au niveau de la jonction C_β...$C_{\beta'}$ sur BCO et BCH, et inversement.
La figure B, 259 montre les mêmes déformations, autour de la liaison 1 — 2, pour les cétones α bromées à brome axial.
La figure B, 260 représente les projections de NEWMAN des dièdres d'arête C_1 — C_2 (fig. 47 p. 244), pour les hydrocarbures. Par rapport aux observations, faites dans le cas des cétones, le tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane semble avoir un comportement "anormal". Ceci peut provenir de la symétrie imposée par le programme de calcul, d'une part, et des répulsions H_{17}...Me_9 et H_{17}...Me_{13}, d'autre part. C'est qu'aux effets dus à l'ouverture des liaisons 3 — 9 et 5 — 13 s'ajoutent des effets, dus au volume des substituants, ces derniers effets sont, naturellement, plus sensibles dans l'hydrocarbure que dans la cétone correspondante.

Les tableaux 30 et 31 rassemblent quelques valeurs numériques relatives aux hydrocarbures et aux cétones. Nous utilisons la numérotation de la figure 47 (p. 244).

TABLEAU 30 : Angles de valence.

Les valeurs numériques en italique se rapportent aux résultats des calculs sans symétrie imposée.

hydrocarbures	figures A, B	2-1-6	17-1-18	i	1-2-3	2-3-4	3-4-5	11-4-12
tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane	33	110,84	105,71		113,14	111,22	114,02	101,96
cyclohexane	5	111,44	106,94	49,70	111,44	111,44	111,44	106,94
	2	*111,56*	*106,68*	*47,78*	*111,56*	*111,56*	*111,56*	*106,68*
bicyclo (3.1.1) heptane	130	113,58	105,36		111,17	108,98	83,57	114,07
	133	*114,14*	*105,94*	*22,09*	*110,81*	*108,56*	*83,19*	*114,86*
bicyclo (3.2.1) octane	181	111,55	106,21		112,08	108,42	99,19	109,36
	179	*112,54*	*106,56*	*39,59*	*110,30*	*109,69*	*99,07*	*108,27*

.../...

TABLEAU 30 (suite) : Angles dièdres.

Les valeurs numériques en italique se rapportent aux résultats des calculs sans symétrie imposée.

hydrocarbures	figures A, B	6-1-2-3	1-2-3-4	2-3-4-5	H_{1a} - $H^{\dagger}_{2a}$	H_{1a} - $H^{\dagger}_{2e}$	H_{1e} - $H^{\dagger}_{2a}$	H_{1e} - $H^{\dagger}_{2e}$
tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane	33	53,81	53,32	51,06	170,17	54,80	54,08	61,29
cyclohexane	5	54,81	54,81	54,81	172,83	55,62	55,62	61,29
	2	*54,45*	*54,45*	*54,45*	*171,89*	*55,11*	*55,11*	*61,66*
bicyclo (3.1.1) heptane	130	24,67	62,34	86,36	143,11	26,12	28,20	88,78
	133	*23,72*	*62,02*	*86,42*	*138,27*	*21,33*	*22,96*	*93,98*
bicyclo (3.2.1) octane	181	44,30	61,62	73,09	161,89	45,70	45,55	70,64
	179	*43,48*	*62,30*	*71,29*	*160,93*	*43,19*	*44,52*	*73,22*

†: *il s'agit des dièdres* $H - C_1 - C_2 - H$.

TABLEAU 31 : Cétones.

Les valeurs numériques en italique se rapportent aux résultats des calculs sans symétrie imposée.

cétones	figures A, B	angles C - CO - C	$\nu_{C=O}$	angles 3-4-5	dièdres 6-1-2-3	O - $H_e^{\dagger}$	O - $H_a^{\dagger}$	i
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone	53	115,86	1718	114,61	56,79	1,32	116,08	
	52	*116,78*		*113,78*	*48,43*	*8,96*	*106,34*	*43,42*
cyclohexanone	43	115,69	1716	111,17	52,83	5,79	112,00	
	41	*117,38*		*110,02*	*48,03*	*10,43*	*107,19*	*43,97*
bicyclo (3.2.1) octanone-3	187	117,07	1711	99,68	40,26	18,18	99,19	
	185	*120,02*		*98,82*	*3,72*	*52,19*	*62,12*	*3,69*
bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3	221	116,23	1700	99,26	37,23	22,08	96,13	
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3	142	118,04	1720	84,99	19,44	38,65	79,66	
	140	*118,81*		*84,18*	*4,12*	*52,57*	*63,96*	*3,27*

† : *il s'agit des dièdres* $O = C - C - H_{eq}$ *et* $O = C - C - H_{ax}$.

On peut donc conclure que le pincement des liaisons axiales en ββ' du carbonyle (cétones) entraîne, par rapport à la série du cyclohexane :

- un aplatissement du cycle au niveau de la jonction $C_\alpha \ldots C_{\alpha'}$
- un relèvement du cycle au niveau de la jonction $C_\beta \ldots C_{\beta'}$, avec, comme conséquences :
  - l'ouverture de l'angle C - C_1 - C
  - le pincement de l'angle C - C_4 - C
  - la perte du caractère axial ou équatorial des liaisons en αα'.

Ceci se manifeste expérimentalement par :

- un abaissement de la fréquence $\nu_{C=O}$, pour les cétones lorsqu'on passe de TC à BCO (cft. tableau 31 p. 248),
- pour les cétones bromées, les fréquences $\nu_{C=O}$ sont de moins en moins différenciées, lorsqu'on passe des dérivés de TC à ceux de BCH, pour les cétones α bromées entre elles, et pour les cétones αα' dibromées entre elles (tableau 32),
- il en est de même, pour les cétones bromées, des maxima d'absorption en UV,
- pour les alcools, la constante de couplage $J_{H^\dagger_a H_e}$ des alcools à hydroxyle équatorial porté par le carbone 1 (fig. 47 p. 244), augmente, et $J_{H^\dagger_a H_a}$ diminue,
- pour les alcools à hydroxyle axial, porté par le carbone 1 (fig. 47 p. 244), $J_{H^\dagger_e H_e}$ diminue, et $J_{H^\dagger_e H_a}$ augmente (667) (tableau 33).

† : proton géminé au groupement hydroxyle.

TABLEAU 32 : Effet Réflexe - Cétones α bromées.

brome axial	C - CO - C	dièdre†	$\nu_{C=O}$	λ_{max}	brome eq.	C - CO - C	dièdre†	$\nu_{C=O}$	λ_{max}
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone fig. 71	116,36	105,39	1720	312 *327*	fig. 72	116,93	6,59	*1738*	*293*
cyclohexanone fig. 61	116,86	106,72	1719	313	fig. 62	117,38	10,43	1733	290
bicyclo (3.2.1) octanone-3 fig. 195	120,79	64,25	1715	315	fig. 197	120,12	47,09	*1723*	*299*
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 fig. 171	119,35	59,85	1728	312	fig. 169	118,80	51,13		

.../...

† : *il s'agit du dièdre O = C - C - Br*

L'angle, C - CO - C, et le dièdre O = C - C - Br, sont exprimés en degrés

La fréquence $\nu_{C=O}$ *est exprimée en* cm^{-1}

λ_{max} *est exprimé en nm (mesures effectuées dans* CCl_4*)*

Les valeurs portées en italique sont des valeurs calculées

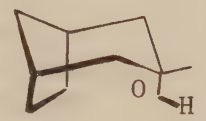
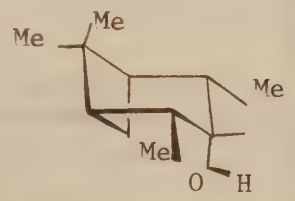
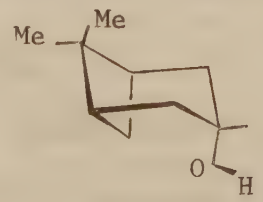
TABLEAU 32 (suite) : Effet Réflexe - Cétones αα' dibromées.

bromes dieq.	C - CO - C	dièdres †	$\nu_{C=O}$	λ_{max}	bromes diax.	C - CO - C	dièdres †	$\nu_{C=O}$	λ_{max}
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone fig. 104	116,20	6,74 7,07	1754	274	fig. 107	116,29	104,40 107,53		
cyclohexanone fig. 84	116,46	7,82 8,71	1759	295	fig. 88	117,24	102,59 103,74	1713	
bicyclo (3.2.1) octanone-3 fig. 199	120,47	48,17 48,46			fig. 201	120,64	64,48 64,16	1725	341
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 fig. 163	118,29	49,39 49,67	*1740*	*332*	fig. 165	119,04	57,53 60,06	1738	339

† : *il s'agit des dièdres O = C - C - Br*

(voir p. 250)

TABLEAU 33 : Effet Réflexe - Alcools

alcools	fig.	ΣW	C - C(OH) - C	dièdre H† - H_a	dièdre H† - H_e	J_{ae}	J_{aa}	J_{ee}	J_{ea}
bicyclo (3.2.1) octanol 	231	21,76	110,92	40,27	75,15			3,0	3,0
tétraméthyl-2,2,4,4 bicyclo (3.1.1) heptanol-3 	176	105,60	111,00	35,60	76,97			7,5	7,5
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3 	175	98,27	113,70	9,33	99,85			1,5	7,8

.../...

† : *il s'agit des dièdres entre le proton géminé à l'hydroxyle et les protons vicinaux l'angle C - C(OH) - C, et les dièdres sont exprimés en degrés, l'énergie en kcal/mole, les constantes de couplage en Hertz.*

TABLEAU 33 (suite) : Effet Réflexe - Alcools.

alcools	fig.	ΣW	C - C(OH) - C	dièdre H†- H_a	dièdre H†- H_e	J_{ae}	J_{aa}	J_{ee}	J_{ea}
bicyclo (3.2.1) octanol	235	20,02	111,89	164,05	47,44	5,5 6,0	10,0 10,5		
bicyclo (3.2.1) octène-6 ol-3	249	27,25	113,65	163,36	46,21	6,5	9,5		
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanol-3	174	102,10	113,26	118,74	9,06	7,6	9,2		

† : *voir p. 252.*

2°/ Aspects énergétiques des Effets Réflexe et anti-Réflexe

Le tableau 34 montre que la différence d'énergie entre les conformations chaise et bateau du cycle hexagonal, diminue, quand le pincement des liaisons axiales en - 3 et - 5 (fig. 47 p. 244) s'accroît.
La stabilité de l'α bromocétone, à brome axial, par rapport à l'α bromocétone, à brome équatorial, croît, lorsqu'on passe des dérivés de TC à ceux de BCH.
Il en est de même de la stabilité des cétones αα' *cis* dibromées diaxiales, par rapport aux cétones αα' *cis* dibromées diéquatoriales (tableau 35).

TABLEAU 34 : Différences d'énergies entre les conformations chaise et bateau.

composés	ΣW chaise	fig.	ΣW bateau	fig.	ΔΣW
cyclohexane 30 variables	1,52	2	8,25	8	6,73
bicyclo (3.2.1) octane 37 variables	19,46	179	25,66	180	6,21
bicyclo (3.1.1) heptane 31 variables	72,74	133	72,74	133	0
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone 27 variables	19,29	52	33,42	55	14,12
cyclohexanone 27 variables	1,49	41	7,47	46	5,98
bicyclo (3.2.1) octanone-3 34 variables	20,65	185	21,40	186	0,75
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 28 variables	81,46	141	80,03	140	- 1,43

.../...

TABLEAU 34 (suite)

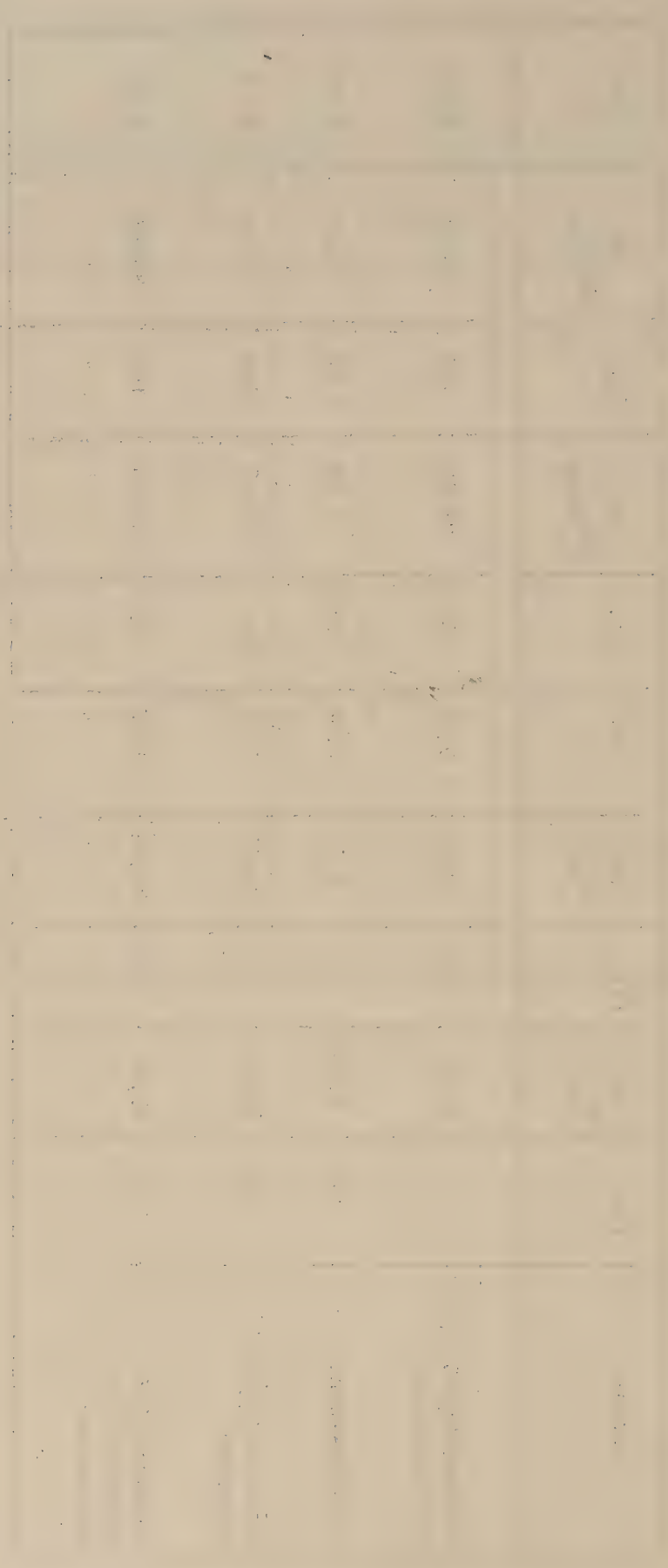
composés	ΣW chaise	fig.	ΣW bateau	fig.	ΔΣW
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone 10 variables	18,59	53	30,62	56	12,03
cyclohexanone 10 variables	0,94	43	7,02	47	6,08
bicyclo (3.2.1) octanone-3 12 variables	17,09	187	20,69	188	3,60
bicyclo (3.2.1) octène-6 one-3 11 variables	24,30	221	27,31	222	3,01
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3 12 variables	83,11	143	80,48	142	- 2,63

TABLEAU 35 : Effet Réflexe - Cétones α bromées et *cis* αα' dibromées.

cétones	fig.	ΣW (Br_{ax})	fig.	ΣW (Br_{eq})	ΔΣW †	fig.	ΣW (Br_{diax})	fig.	ΣW (Br_{dieq})	ΔΣW ††
tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone	71	22,94	72	22,87	- 0,08	107	28,03	104	25,94	2,09
cyclohexanone	61	3,90	62	4,78	0,88	88	7,99	84	6,69	1,30
bicyclo (3.2.1) octanone	195	23,32	197	24,65	1,32	201	27,42	199	28,16	- 0,73
diméthyl-6,6 bicyclo (3.1.1) heptanone-3	171	83,04	169	84,62	1,58	165	84,96	163	89,66	- 4,70

† : $\Delta\Sigma W = \Sigma W\ (Br_{eq}) - \Sigma W\ (Br_{ax})$

†† : $\Delta\Sigma W = \Sigma W\ (Br_{diax}) - \Sigma W\ (Br_{dieq})$



CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons été amenée à une réflexion sur le modèle de WESTHEIMER.

Ce modèle est, au départ, celui des liaisons localisées et indépendantes. Pour corriger la simplicité du modèle, et notamment, introduire le caractère dirigé des liaisons, on a fait appel à des termes additionnels (W_b, W_d, W_a, W_{dp}).

On a pu ainsi, à côté des effets purement stériques, tenir compte d'effets électrostatiques, et rien n'interdit de tenir compte d'effets de conjugaison.

Ayant fait le choix d'une "molécule" de référence, composite et fictive, on se propose d'évaluer l'excès ou le défaut d'énergie d'une molécule réelle, par rapport à cette "molécule" de référence.

Paradoxalement, on est conduit à négliger le terme initial (W_1) : puisqu'on néglige l'énergie d'élongation des liaisons,

$$\Sigma W_1 = \sum_{i=1}^{n} 1/2\, k_{1i}\, (1_i - 1_{\circ i})^2$$

cela revient à choisir, pour références $\{1_{\circ i}\}$, un ensemble $\{1_i\}$ différent pour chaque molécule. La "molécule" de référence éclate donc en une multitude d'autres.

Chaque molécule réelle possède, alors, sa propre référence, de sorte qu'on ne peut plus légitimement comparer que des différences, entre éléments analogues de systèmes différents, comme, par exemple, les différences d'énergie, entre les conformations chaise et bateau (éléments analogues), pour les systèmes du cyclohexane, du bicyclo (3.2.1) octane, et du bicyclo (3.1.1) heptane.

A condition que les différentes "molécules" de référence possèdent des éléments communs (angles de valence du tableau 1, paramètres de torsion du tableau 2, etc...), on pourra,toutefois, avec prudence, comparer ce que sont devenus ces éléments (angles C - CO - C des cétones, angles dièdres O = C - C - Br de cétones α bromées, etc...) (cft. fig. 259), dans des systèmes différents.

Pour fixer numériquement les différents termes énergétiques, nous avons fait le choix de quelques tests, se rapportant aux systèmes étudiés, géométries de molécules alicycliques et équilibres conformationnels concernant les cyclohexanones.
Par retouches successives, en multipliant les tests dans d'autres domaines, il doit être possible d'établir un jeu de paramètres dont le domaine de validité, soit plus étendu.

Le degré d'approximation des résultats est de deux ordres :

- d'une part, la précision d'ordre "technique" est liée à la précision de la calculatrice, et à celle de la méthode de calcul pour localiser le minimum énergétique. Nous avons pu calculer des angles à moins d'une seconde près, et des énergies à moins d'une calorie près.

- d'autre part, le réalisme des résultats ne peut croître qu'avec la précision des méthodes d'études expérimentales. La théorie confirme ou suggère, elle ne prouve pas.

La méthode de WESTHEIMER conduit à la connaissance de la molécule isolée, et dans un état statique, mais, dans certains cas, il est possible de prévoir ou d'expliquer certaines particularités du comportement d'une molécule dans une réaction.
Les différences d'énergie de contrainte entre conformères sont traditionnellement assimilées, à leur différence d'enthalpie à 25° C. En réalité, puisque les molécules sont isolées, on ne tient pas compte des différences d'énergie pression - volume, et il faudrait, en toute rigueur, comparer les différences d'énergie calculées, aux différences d'énergie interne, à la température à laquelle, ont été mesurées les différentes valeurs de références.

Nous avons donné une méthode de calcul de géométries moléculaires, aisée à généraliser, et qui présente l'avantage de faire apparaître les variables indépendantes.

Nous proposons un cycle pseudorotationnel, pour les cyclohexanones.

Nous avons calculé les conformations d'hydrocarbures, de cétones, et d'alcools, et nous avons confronté les résultats des calculs aux connaissances expérimentales.

L'accord, entre les résultats des calculs, et ceux de l'expérience, s'est révélé généralement bon. Il y a une exception, pour les cétones *trans* αα' dibromées. Ceci provient du fait que, dans ces cétones, le terme d'énergie électrostatique est relativement important, et que la méthode employée ici, pour le calculer, n'est pas suffisamment élaborée.

Nous avons montré l'intérêt de simplifier les calculs, en utilisant des hypothèses de symétrie :
le minimum énergétique est d'autant mieux localisé, que le nombre de variables, est moins grand, mais nous avons aussi montré les risques :
le cycle des cétones est plus ou moins plat, selon le degré de liberté laissé aux groupes en α du carbonyle.

Dans les systèmes possédant une grande symétrie, comme le cyclohexane, la géométrie semble peu sensible aux variations des paramètres du calcul. Par contre, il apparaît des différences notoires, quand la symétrie du système diminue.

Nous avons précisé les conséquences de l'Effet Réflexe.

La méthode de WESTHEIMER peut rendre de nombreux services à l'Organicien et au Physico-chimiste, pour l'étude des molécules en phase non condensée.
C'est la seule méthode de calcul, qu'on puisse mettre en oeuvre, assez facilement, dans le cas de molécules compliquées.
Ce travail montre que les résultats obtenus peuvent mettre en lumière, des aspects géométriques, que de simples modèles moléculaires ne montrent pas, et qu'ils peuvent orienter la recherche expérimentale, et aider à interpréter ses observations.

Les différents programmes de calcul peuvent être consultés et obtenus en s'adressant au laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Provence (Marseille - Saint-Jérôme).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les nombres en italique renvoient aux numéros des pages où les références sont citées.

1 J.P. IDOUX, J. Chem. Educ., 44, 495, 1967
1 - 5

2 B. NELANDER et S. SUNNER, J. Chem. Phys., 44, 2476, 1966
1

3 P. Von R. SCHLEYER, J.E. WILLIAMS et K.R. BLANCHARD, J. Am. Chem. Soc., 92, 2377, 1970
1 - 19 - 52 - 90

4 D.H. WILLIAMS et A. HORSFIELD, Ann. Rep. Progr. Chem., 62, 213, 1965
1

5 F.H. WESTHEIMER, dans "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S. NEWMAN, Ed., John Wiley, N-Y, 1956 p. 523
F.H. WESTHEIMER et J.E. MAYER, J. Chem. Phys., 14, 733, 1946
F.H. WESTHEIMER, J. Chem. Phys., 15, 252, 1947
M. RIEGER et F.H. WESTHEIMER, J. Am. Chem. Soc., 72, 19, 1950
22 - 2

6 B. WAEGELL, P. POUZET et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1821, 1963
2 - 27 - 29 - 45 - 63 - 106 - 107 - 136

7 B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 2243, 1961
2

8 J.B. HENDRICKSON, J. Am. Chem. Soc., 83, 4537, 1961
2 - 17 - 20 - 24 - 31 - 35 - 40 - 43 - 44 - 72 - 123 - 239

9 J.B. HENDRICKSON, J. Am. Chem. Soc., 84, 3355, 1962
2 - 17 - 31 - 46

10 J.B. HENDRICKSON, J. Am. Chem. Soc., 86, 991 et 4854, 1964
2 - 17 - 24 - 31

11 J.B. HENDRICKSON, J. Am. Chem. Soc., 89, 7036 et 7043, 1967
2 - 17 - 21 - 24 - 31 - 35 - 40 - 41 - 44

12 A.I. KITAYGORODSKY, Tetrahedron, 9, 183, 1960
2 - 17 - 31 - 92 - 172

13 A.I. KITAYGORODSKY, Tetrahedron, 14, 230, 1961
2 - 17 - 31 - 92 - 172

14 R. BUCOURT et D. HAINAUT, Bull. Soc. Chim., 4562, 1967
2 - 17 - 24 - 31 - 43 - 92 - 123 - 130 - 133

15 R. BUCOURT et D. HAINAUT, Bull. Soc. Chim., 501, 1965
2 - 17 - 31

16 R. BUCOURT et D. HAINAUT, C.R. Acad. Sc. Paris, 3305, 1964
2 - 17 - 31

17 R. BUCOURT et D. HAINAUT, Bull. Soc. Chim., 1366, 1964
2 - 17 - 31 - 92 - 99

18 R. BUCOURT, Bull. Soc. Chim., 1262, 1963
2 - 17 - 24 - 31

19 R. BUCOURT, Bull. Soc. Chim., 2080, 1964
2 - 17 - 31

20 P. GENESTE et G. LAMATY, Bull. Soc. Chim., 2439, 1964
2 - 17 - 31 - 35 - 40 - 44

21 P. GENESTE et G. LAMATY, Tetrahedron Letters, 47, 3545, 1964
2 - 17 - 31 - 40

22 P. GENESTE et G. LAMATY, Bull. Soc. Chim., 4456, 1967
2 - 17 - 25 - 31 - 35 - 40

23 P. GENESTE, C. LUCIANO et G. MOREAU, C.R. Acad. Sc. Paris, 267, 742, 1968
2 - 17 - 31

24 M. BIXON et S. LIFSON, Tetrahedron, 23, 769, 1967
2 - 17 - 18 - 20 - 27 - 31 - 43 - 92 - 99

25 G.J. GLEICHER et P. Von R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 89, 582, 1967
2 - 27 - 31 - 35 - 40 - 76 - 110 - 210

26 K.B. WIBERG et G.M. LAMPMAN, J. Am. Chem. Soc., 88,4429, 1966
2 - 31 - 57 - 159

27 K.B. WIBERG, J. Am. Chem. Soc., 87, 1070, 1965
2 - 27 - 31 - 76 - 78

28 M. SIMONETTA et G. FAVINI, Tetrahedron Letters, 4837, 1966
2 - 31

29 M. SIMONETTA, J. FAVINI, C. MARIANI, P. GRAMACCIONI, J. Am. Chem. Soc., 90, 1280, 1968

N.L. ALLINGER, M.A. MILLER, L.W. CHOW, R.A. FORD, J.C. GRAHAM, J. Am. Chem. Soc., 87, 3430, 1965
2 - 35 - 31

30 R. PAUNCZ et D. GINSBURG, Tetrahedron, 9, 40, 1960
2 - 31 - 35 - 43

31 H.O. PRITCHARD et F.H. SUMNER, J. Chem. Soc., 1041, 1955
2 - 31

32 F.V. BRUTCHER, W. BAUER, J. Am. Chem. Soc., 84, 2233 et 2236, 1962
2 - 31

33 C. ALTONA, H.R. BUYS et E. HAVINGA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 85, 973, 983 et 998, 1966
C. ALTONA, Comm. au Symposium International de Stéréochimie, Bruxelles, 8 - 12 Sept. 1969
2 - 31

34 E. GIGLIO, Nature, 222, 339, 1969
2 - 31 - 35

35 J.P. GERIG et J.D. ROBERTS, J. Am. Chem. Soc., 88, 2791, 1966
2 - 31

36 A. ABE, R.L. JERNIGAN et P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 88, 631, 1966
D.A. BRANT et J.P. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 87, 2791, 1965
P.J. FLORY, J.E. MARK et A. ABE, J. Am. Chem. Soc., 88, 639, 1966
2 - 24 - 31 - 35 - 40

37 R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA, J. Chem. Phys., 44, 3054, 1966
R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA, J. Chem. Phys., 45, 2091, 1966
2 - 31 - 35 - 40

38 R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA, Biopolymers, 4, 237, 1966
2 - 31 - 40

39 R.A. SCOTT et H.A. SCHERAGA, J. Chem. Phys., 42, 2209, 1965
2 - 31 - 32 - 35 - 40 - 27

40 S.L. LEACH, G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, Biopolymers, 4, 369, 1966
H.A. SCHERAGA, R.A. SCOTT, G. VANDERKOOI, S.L. LEACH, K.D. GIBSON, T. OOI et G. NEMETHY, "Conformation of Biopolymers", G. RAMACHANDRAN Ed., Academic Press, N-Y, vol. 1, 1967 p. 43
H.A. SCHERAGA, Adv. Phys. Org. Chem., 6, 103, 1968
G.N. RAMACHANDRAN et V. SASISEKHARAM, Adv. Protein Chem., 23, 283, 1968
2 - 31

41 P. de SANTIS, E. GIGLIO, A.M. LIQUORI, A. RIPAMONTI, J. Polymer Science, A, 1, 1383, 1963
2 - 31 - 35 - 40

42 A.M. LIQUORI, P. de SANTIS, La Chimica e l'Industria, 47, 1241, 1965
2 - 31

43 A.M. LIQUORI, A. DAMIANI, J. Mol. Biol., 33, 439, 1968
2 - 31

44 N.L. ALLINGER, M.A. MILLER, F.A. VANCATLEDGE et J.A. HIRSCH, J. Am. Chem. Soc., 89, 4345, 1967
2 - 19 - 31 - 43 - 46 - 135

45 N.L. ALLINGER, J.G.D. CARPENTER, M.A. DAROOGE, J. Org. Chem., 30, 1423, 1965
N.L. ALLINGER et F. WU, Tetrahedron, 27, 5093, 1971
2 - 31

46 N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER et I.J. TYMINSKI, J. Am. Chem. Soc., 90, 5773, 1968
2 - 31 - 57 - 226

47 N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER et I.J. TYMINSKI, J. Am. Chem. Soc., 91, 337, 1969
2 - 25 - 26 - 31 - 32 - 33 - 35 - 57 - 123 - 125 - 133 - 198 - 229 - 234

48 N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER, I.J. TYMINSKI et F.A. VANCATLEDGE, J. Am. Chem. Soc., 90, 1199, 1968
2 - 19 - 31 - 43

49 T. OOI, R.A. SCOTT, G. VANDERKOOI et H.A. SCHERAGA, J. Chem. Phys., 46, 4410, 1967
2 - 31 - 35

50 S. SYKORA, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 3514, 1968
2 - 31 - 35 - 41

51 C. OUANNES et J. JACQUES, Bull. Soc. Chim., 3601, 1965
2 - 31

52 J.F. YAN, F.A. MOMANY et H.A. SCHERAGA, J. Am. Chem. Soc., 92, 1109, 1970
2

53 A.J. KALB, A.L.H. CHUNG et T.L. ALLEN, J. Am. Chem. Soc., 88, 2938, 1966
2

54 A. GOURSOT-LERAY et H. BODOT, Tetrahedron, 27, 2133, 1971
2

55 V.A. DASEVSKY, R.L. AVOYAN et M.A. DAVYDOVA, Acta Cryst., Suppl. part 7, 21, A 109, 1966
2

56 R.H. BOYD, J. Chem. Phys., 49, 2574, 1968
C. SHIEH, D. Mc NALLY, R.H. BOYD, Tetrahedron, 25, 3653, 1969
2 - 35 - 76

57 H.J. GEISE, C. ROMERS et C. ALTONA, Acta Cryst., Suppl. part 7, 21, A 112, 1966
2

58 R. CHANDRASEKARAN, R. BALASUBRAMANIAN, Biophys. Acta Pays-Bas, 188, 1, 1969
2

59 J.R. GOLLOGLY, C.J. HAWKINS, Inorg. Chem., USA, 8, 1168, 1969
2

60 N.C. COHEN, Tetrahedron, 27, 789, 1971
2 - 78

61 J.F. CHIANG, C.F. WILCOX, S.H. BAUER, J. Am. Chem. Soc., 90, 3149, 1968
2

62 V.A. NAUMOV, V.G. DASHEVSKII, N.M. ZARIPOV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 185, 604, 1969
2

63 G. DALLINGA, P. ROS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 906, 1968
2

64 V.G. DASHEVSKII, Y.T. STRUCHKOV et Z.A. AKOPIAN, Zh. Strukt. Khim., 7, 594, 1966
2

65 V.G. DASHEVSKII, Zh. Strukt. Khim., 7, 93, 1966
2 - 35

66 H. CRISTOL et Y. PIETRASANTA, Bull. Soc. Chim., 1030 et 1034, 1967
2

67 G.M. GRUSHETSKII, Zh. Strukt. Khim., 9, 870, 1968
2

68 V.G. DASHEVSKII, L. KALUSKII, A.I. KITAYGORODSKY, Rocz. Chem., 41, 559, 1967
2

69 V.G. DASHEVSKII et A.I. KITAYGORODSKY, Teor. Eksp. Khim., 3, 43, 1967
A.I. KITAYGORODSKY, V.G. DASHEVSKII, Theor. Exp. Chem., 3, 18 et 22, 1969
2

70 K. PIHLAJA, Suomen Kemistilchti, A 39, 223, 1967
2

71 G. FAVINI, F. ZUCCARELLO et G. BUEMI, J. Mol. Struct., 3, 385, 1969
2

72 G. BUEMI, G. FAVINI et F. ZUCCARELLO, J. Mol. Struct., 5, 101, 1970
2

73 F. ZUCCARELLO, G. BUEMI et G. FAVINI, J. Mol. Struct., 8, 459, 1971
2

74 G. FAVINI, G. BUEMI et M. RAIMONDI, J. Mol. Struct., 2, 137, 1968
2

75 Y. BESSIERE-CHRETIEN et C. GRISON, Bull. Soc. Chim., 1454, 1971
2 - 98 - 131 - 174 - 181 - 182 - 189

76 H. FRIEBOLIN, H.G. SCHMID, A. JAESCHKE, S. KABUβ et R. MECKE, Org. Magn. Resonance, 1, 163, 1969
2

77 J.D. DUNITZ, Perspect. Struct. Chem., 2, 1, 1968
2

78 M. GOODMAN et N.S. CHOI, dans "Peptides 1968", E. BRICAS Ed., Wiley, N-Y, 1968 p. 1-17
2

79 W.J. ADAMS, H.J. GEISE et L.S. BARTELL, J. Am. Chem. Soc., 92, 5013, 1970
E.J. JACOB, H.B. THOMPSON et L.S. BARTELL, J. Chem. Phys., 47, 3736, 1967
2

80 C. SANDRIS et G. OURISSON, Bull, Soc. Chim., 1524, 1958
2 - 107 - 136 - 149 - 161 - 164 - 242

81 B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 495, 1963
2

82 G.W. RATHJENS, N.K. FREEMAN, W.D. GWINN et K.S. PITZER, J. Am. Chem. Soc., 75, 5634, 1963
18 - 173

83 J.E. WILLIAMS, P.J. STANG et P. Von R. SCHLEYER, Ann. Rev. Phys. Chem., 531, 1968
14 - 18 - 21 - 35

84 K.S. PITZER, Adv. Chem. Phys., 2, 59, 1959
11 - 35

85 R.C. EVANS, "Chimie et Structure Cristalline", J. BARDOLLE Trad., Dunod Ed., 1954
11 - 13

86 G.L. POLLACK, Rev. Mod. Phys., 36, 748, 1964
12

87 D. PAPOUSEK et J. PLIVA, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1973, 1964
12

88 A. BONDI, J. Phys. Chem., 68, 441, 1964
11 - 12 - 36 - 38

89 L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N-Y, 3ème Ed., 1960
12 - 36 - 45 - 97

90 D.E. WILLIAMS, J. Chem. Phys., 43, 4424, 1965 et 45, 3770, 1966
12 - 35

91 N.L. ALLINGER, M.T. TRIBBLE, M.A. MILLER, D.H. WERTZ, J. Am. Chem. Soc., 93, 1637, 1971
12 - 17 - 19 - 43 - 52 - 76 - 78 - 79 - 110 - 210

92 J.F. JOLIET et J. BERTHON, C.R. Acad. Sc. Paris, 261, 968, 1965
12 - 36

93 E.L. ELIEL et R.G. HABER, Chem. Ind., 264, 1958
12

94 E.L. ELIEL et R.G. HABER, J. Am. Chem. Soc., 81, 1249, 1959
12 - 196

95 C.A. COULSON et C.W. HAIGH, Tetrahedron, 19, 527, 1963
12

96 L. SALEM, Proc. Roy. Soc. London, A, 264, 379, 1961 et Ann. Physique, 8, 169, 1963
12

97 A.E. SHERWOOD, A.G. DEROCCO et E.A. MASON, J. Chem. Phys., 44, 2984, 1966
12

98 T.L. ALLEN, J. Chem. Phys., 31, 1039, 1959
12 - 35 - 90

99 M. CIGNITTI et T.L. ALLEN, J. Chem. Phys., 43, 4472, 1965
12 - 35

100 J.P. Mc CULLOUGH et W.D. GOOD, J. Phys. Chem., 65, 1430, 1961
12

101 H.A. SKINNER, J. Chem. Soc., 4396, 1962
12

102 H.A. SKINNER et G. PILCHER, Quart. Rev., 17, 264, 1963
12

103 G. PILCHER, H.A. SKINNER, A.S. PELL et A.E. POPE, Trans. Farad. Soc., 59, 316, 1963
12 - 90

104 G. PILCHER, A.S. PELL et D.J. COLEMAN, Trans. Farad. Soc., 60, 499, 1964
12 - 90

105 A.S. PELL et G. PILCHER, Trans. Farad. Soc., 61, 71, 1965
12 - 90

106 S. KIMEL, A. RON et D.F. HORNIG, J. Chem. Phys., 40, 3351, 1964
12

107 R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 39, 2251, 1963
12

108 W.L. BADE, J. Chem. Phys., 27, 1280, 1957
12

109 W.L. BADE et J.G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., 27, 1284, 1957
12

110 N.R. KESTNER, O. SINANOĞLU, J. Chem. Phys., 38, 1730, 1963
12

111 H. MARGENAU, Phys. Rev., 63, 385, 1943, et 64, 131, 1943, et 66, 303, 1944
H. MARGENAU et M.R. KESTNER, "Theory of Intermolecular Forces", Pergamon Press, Oxford, 1968
12

112 J.L. de COEN, G. ELEFANTE, A.M. LIQUORI, A. DAMIANI, Nature, 216, 910, 1967
31

113 H.E. SIMMONS, J.K. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 86, 3222, 1964
12 - 35

114 J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley and Sons, N-Y, 1954
12

115 E.A. MASON et J.O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys., 26, 756, 1957
12

116 J.O. HIRSCHFELDER, Adv. Chem. Phys., 12, 1967
12

117 O. SINANOĞLU, Proc. Roy. Soc. London, A, 260, 379, 1961
O. SINANOĞLU, Adv. Chem. Phys., 14, 237, 1969
14

118 O. SINANOĞLU, J. Chem. Phys., 33, 1212, 1960 et 36, 706, 1962
14

119 E. CLEMENTI, J. Chem. Phys., 38, 2248, 1963 et 39, 175, 1963
14

120 L.C. ALLEN, E. CLEMENTI, H.M. GLADNEY, Rev. Mod. Phys., 35, 465, 1963 et J. Chem. Phys., 39, 2251, 1963
14

121 P.O. LÖWDIN, Adv. Chem. Phys., 2, 207, 1959 et Rev. Mod. Phys., 32, 328, 1960
14

122 O. SINANOĞLU et K.A. BRUECKNER, "Three Approaches to Electron Correlation in Atoms", Yale University Press, New-Haven and London, 1970
14

123 O. SINANOĞLU et B. SKUTNIK, Chem. Phys. Letters, 1, 699, 1968
14

124 O. SINANOĞLU et D. FU-TAI TUAN, J. Chem. Phys., 38, 1740, 1963
14

125 C.F. BENDER et E.R. DAVIDSON, J. Chem. Phys., 47, 360, 1967
14

126 C. HOLLISTER et O. SINANOĞLU, J. Am. Chem. Soc., 88, 13, 1966
14

127 J.M. LEHN et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1113, 1963
14 - 57

128 W. KAUZMANN, "Quantum Chemistry", Academic Press, N-Y, 1957 p. 504
14 - 56

129 J.H. JEANS, "Mathematical Theory of Electricity and Magnetism", University Press, Cambridge, 5ème Ed., 1933 p. 377
14 - 57

130 E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL et G.A. MORRISON, "Conformational Analysis", Interscience Publ., N-Y, 1965
14 - 24 - 29 - 31 - 33 - 90 - 92 - 137 - 28

131 G. HERZSBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, N-Y, 1945
17 - 22

132 L.S. BARTELL et D.A. KOHL, J. Chem. Phys., 39, 3097, 1959
17 - 24

133 R.A. BONHAM et L.S. BARTELL, J. Am. Chem. Soc., 81, 3491, 1959
17 - 24 - 27

134 R.A. BONHAM, L.S. BARTELL et D.A. KOHL, J. Am. Chem. Soc., 81, 4765, 1959
17 - 24

135 M.I. DAVIS et O. HASSEL, Acta Chem. Scand., 17, 1181, 1963
17 - 24 - 39 - 40 - 92

136 K. KUCHITSU, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 748, 1959
17 - 24

137 D.R. LIDE et D. CHRISTENSEN, J. Chem. Phys., 35, 1374, 1961
17 - 33 - 45 - 128

138 D.R. LIDE, J. Chem. Phys., 33, 1514 et 1519, 1960
17 - 37 - 45 - 171 - 210

139 D.R. LIDE, Tetrahedron, 17, 125, 1962
17 - 24 - 37 - 45

140 L.H. SCHARPEN et V.W. LAURIE, J. Chem. Phys., 39, 1732, 1963
17 - 24 - 45 - 226

141 T. UKAJI et R.A. BONHAM, J. Am. Chem. Soc., 84, 3627 et 3631, 1962
17

142 L.S. BARTELL et H.K. HIGGINBOTHAM, J. Chem. Phys., 42, 851, 1965
17

143 D.A. DOWS, J. Mol. Spectr., 16, 320, 1965
K.B. WIBERG, A.SHRAKE, Spectrochim. Acta, 27A, 1139, 1971
17

144 R. LONGERAY, Chim. Mod., 10, 3, 1965
17

145 H. TAKAHASHI, T. SHIMANOUCHI, K. FUKUSHIMA et T. MIYAZAWA, J. Mol. Spectr., 13, 43, 1964
17 - 25

146 R.A. WÖHL, Chimia, 18, 219, 1964
17 - 39 - 92 - 94 - 95

147 G.A. SIM, J. Chem. Soc., 5974, 1965
17

148 G.A. PAULI, F.A. MOMANY, R.A. BONHAM, J. Am. Chem. Soc., 86, 1286, 1964
17

149 H.R. BUYS et H.J. GEISE, Tetrahedron Letters, 2991, 1970
17 - 35 - 39 - 92

150 C. ROMERS, C. ALTONA, H.R. BUYS et E. HAVINGA, dans "Topics in Stereochemistry", E. Eliel et N.L. Allinger Ed., Interscience Publ., 4, 1969 p. 39
17

151 E. HIROTA et C. MATSUMURA, J. Chem. Phys., 55, 981, 1971
17

152 A. ALMENNINGEN, Selec. Top. Struct. Chem., 91 et 104, 1967
17 - 101

153 T. OGATA et K. KOZIMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1263, 1969
17

154 T. IIJIMA et M. KIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2159, 1969
17

155 C. KATO, S. KONAKA, T. IIJIMA et M. KIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2148, 1969
17

156 M. SUZUKI et K. KOZIMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2183, 1969
17

157 A.S. RAJPUT et S. CHANDRA, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1854, 1966
17

158 L.H. SCHARPEN, J.E. WOLLRAB, D.P. AMES, J. Chem. Phys., 49, 2368, 1968
17

159 G. DALLINGA et L.H. TONEMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 795, 1968 et 86, 171, 1967
17

160 Y. MORINO, K. KUCHITSU, A. YOKOZEKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1552, 1967
17

161 I. LASZLO, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 251, 1965
17

162 E.B. FLEISCHER, J. Am. Chem. Soc., 86, 3889, 1964
17

163 E. GOLDISH, J. Chem. Educ., 36, 408, 1959
17

164 B.M. MIKHAÏLOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 162, 1097, 1965
17 - 173 - 210

165 B.M. MIKHAÏLOV, Tetrahedron, 21, 1277, 1965
17 - 99 - 173 - 210

166 M. GOSSELIN, J. Chim. Phys., 66, 769, 1969
17 - 113 - 210

167 B.P. STOÏCHEFF, Tetrahedron, 17, 135, 1962
17 - 113 - 171

168 H.J. GEISE et F.C. MIJLHOFF, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 90, 577, 1971
17 - 128

169 B. BEAGLEY, D.P. BROWN, J.J. MONAGHAM, J. Mol. Struct., 4, 233, 1969
17

170 J.F. CHIANG et S.H. BAUER, J. Am. Chem. Soc., 92, 1614, 1970
17

171 A. HAALAND et L. SCHÄFER, Acta Chem. Scand., 21, 2474, 1967
17 - 135

172 C. ALTONA et M. SUNDARALINGAM, J. Am. Chem. Soc., 92, 1995, 1970
17

173 H.J. DAUBEN, cité par M.E.H. HOWDEN et J.D. ROBERTS, Tetrahedron, 19, Suppl. 2, 403, 1961
18

174 K. MISLOW, "Introduction to Stereochemistry", W.A. Benjamin Inc., N-Y, 1964, Chap. I, et 1966 p. 15
21

175 R.G. SNYDER et J.H. SCHACHTSCHNEIDER, Spectrochim. Acta, 21, 169, 1965
22 - 24

176 M. LARNAUDIE, J. Phys. Rad., 15, 365, 1954
22

177 E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, "Molecular Vibrations", Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N-Y, 1955
22 - 24 - 25 - 143

178 E.J. COREY et R.A. SNEEN, J. Am. Chem. Soc., 77, 2505, 1955 et 78, 6269, 1956
24 - 63

179 G.H. PAULI, J. Am. Chem. Soc., 90, 6432, 1968
24 - 59 - 128 - 173 - 174 - 181 - 198 - 210 - 213

180 V.A. ATKINSON et O. HASSEL, Acta Chem. Scand., 13, 1737, 1959
24

181 V.A. ATKINSON et K. LUNDE, Acta Chem. Scand., 14, 2139, 1960
24 - 101

182 V.A. ATKINSON, Acta Chem. Scand., 15, 599, 1961
24 - 39 - 92

183 P. ANDERSEN, Acta Chem. Scand., 16, 2337, 1962
24 - 101

184 L.S. BARTELL, J.P. GUILLORY et A.T. PARKS, J. Phys. Chem., 69, 3043, 1965
25 - 59 - 128 - 174 - 181 - 213

185 T. SHIMANOUCHI, Y. ABE et M. MIKAMI, Spectrochim. Acta, 24 A, 1037, 1968
25 - 31

186 P. COSSEE et J.H. SCHACHTSCHNEIDER, J. Chem. Phys., 44, 97, 1966
24 - 25

187 P. MIRONE, Spectrochim. Acta, 20, 1646, 1964
24

188 M. REY-LAFON et M.T. FOREL, J. Chim. Phys., 68, 384, 1971
24 - 25 - 129 - 130

189 M. REY-LAFON et M.T. FOREL, Bull. Soc. Chim., 1145, 1967
24

190 R.E. DAVIS, C.R. CHUANG PFAFFENBERGER, D.J. GROSSE et J.V. MORRIS, Tetrahedron, 25, 1175, 1969
24 - 25

191 H. PRIMAS, H.H. GÜNTHARD, J. Phys. Rad., 15, 209, 1954
24

192 M.T. FOREL et J. PETRISSANS, J. Chim. Phys., 63, 625, 1966
24 - 140

193 M. REY-LAFON, C. ROUFFI, M. CAMIADE et M.T. FOREL, J. Chim. Phys., 67, 2030, 1970
24

194 J. PETRISSANS et J. DESCHAMPS, Tetrahedron, 26, 2575, 1970
25

195 K.S. PITZER, Disc. Farad. Soc., 10, 66, 1951
31 - 28

196 D.R. LIDE, J. Chem. Phys., 29, 1426, 1958
29

197 J.D. KEMP et K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 4, 749, 1936
J.D. KEMP et K.S. PITZER, J. Am. Chem. Soc., 59, 276, 1937
K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 5, 473, 1937
29

198 G.B. KISTIAKOWSKY, J.R. LACHER et F. STITT, J. Chem. Phys., 7, 289, 1939
29

199 J.E. PIERCY et M.G. SESHAGIRI RAO, J. Chem. Phys., 46, 3951, 1967
27 - 29 - 32 - 28

200 J.E. PIERCY, J. Chem. Phys., 43, 4066, 1965
27

201 J.H. CHEN et A.A. PETRAUSKAS, J. Chem. Phys., 30, 304, 1959
27 - 29

202 W.G. FATELEY et F.A. MILLER, Spectrochim. Acta, 19, 611, 1963
27 - 31

203 A. TOMONAGA, T. SHIMANOUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1446, 1968
27 - 35

204 G. DELLEPIANE, G. ZERBI, J. Mol. Spectr., 24, 62, 1967
27

205 W.C. HERNDON, J. FEUER, L.H. HALL, Tetrahedron Letters, 2625, 1968
27

206 J.R. HOYLAND, Chem. Phys. Letters Netherl., 1, 247, 1967
27

207 C.C. LIN et J.D. SWALEN, Rev. Mod. Phys., 31, 841, 1959
27 - 33

208 D.R. LIDE et D.E. MANN, J. Chem. Phys., 29, 914, 1958
27 - 28

209 H. EYRING, D.M. GRANT, H.G. HECHT, J. Chem. Educ., 39, 466, 1962
27

210 R.L. Mc CULLOUGH et P.E. Mc MAHON, J. Phys. Chem., 69, 1747, 1965
et Trans. Farad. Soc., 60, 2089, 1964
P.E. Mc MAHON, Trans. Farad. Soc., 61, 197, 1965
P.E. Mc MAHON et R.L. Mc CULLOUGH, Trans. Farad. Soc., 61, 201, 1965
27

211 A. JULG, "Chimie Théorique", Dunod Ed., 1964
27 - 28

212 W.B. PERSON et G.C. PIMENTEL, J. Am. Chem. Soc., 75, 532, 1953
27

213 K. ITO, J. Am. Chem. Soc., 75, 2430, 1953
27 - 28

214 F. HEATLEY et G. ALLEN, Mol. Phys., 16, 77, 1969
27

215 A. RIEKER, H. KESSLER, Tetrahedron Letters, 16, 1227, 1969
27

216 D.J. MILLEN, "Progress in Stereochemistry", Butherworths, 3, 139, 1962
27

217 W.G. DAUBEN et K.S. PITZER, dans "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S. Newman Ed., John Wiley, N-Y, 1956 p. 8
27 - 33

218 A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, J. Am. Chem. Soc., 84, 743, 1962
27

219 F.A.L. ANET, J. Am. Chem. Soc., 84, 747, 1962
27

220 P.J.D. PARK et E. WYN-JONES, J. Chem. Soc., A, 2944, 1968 et A, 646, 1969
27

221 A.I. KARELIN, Y.A. PENTIN, O.D. UL'YANOVA, Zh. Fiz. Khim., 41, 2681, 1967
27

222 D.W.E. AXFORD et D.H. RANK, J. Chem. Phys., 18, 51, 1950
27

223 J.K. BROWN et N. SHEPPARD, J. Chem. Phys., 19, 976, 1951
27

224 E.L. ELIEL, "Stereochemistry of Carbon Compounds", Mc Graw-Hill Book Co. Inc., N-Y, 1962
48 - 53

225 N.W. LUFT, Trans. Farad. Soc., 49, 118, 1953
28

226 J.G. ASTON, P.E. WILLS et T.P. ZOLKI, J. Am. Chem. Soc., 77, 3939, 1955
28

227 M. HANACK, "Conformation Theory", Academic Press, N-Y, 1965
28 - 57

228 G.B. KISTIAKOWSKY et W.W. RICE, J. Chem. Phys., 8, 610, 1940
27

229 K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 8, 711, 1940
27

230 K.S. PITZER, J. Am. Chem. Soc., 63, 2413, 1941
27

231 B.P. DAILEY et W.A. FELSING, J. Am. Chem. Soc., 65, 44, 1943
27

232 J.R. HOYLAND, J. Chem. Phys., 49, 1908, 1968
27

233 S. WEISS, G.E. LEROI, Spectrochim. Acta, A, 25, 1759, 1969
27

234 K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 12, 310, 1944
27

235 E. HIROTA, C. MATSUMURA, Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1124, 1967
27

236 G.J. SZASZ, N. SHEPPARD et D.H. RANK, J. Chem. Phys., 16, 704, 1948
27

237 E.B. WILSON, Proc. Natl. Acad. Sc., USA, 43, 816, 1957
27

238 R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963
27

239 R.E. WYATTS et R.G. PARR, J. Chem. Phys., 41, 3262, 1964 et 43, S217, 1965
27

240 B. KIRTMAN, J. Chem. Phys., 37, 2516, 1962
27

241 A. VEILLARD, Chem. Phys. Letters, Netherl., 3, 128, 1969
27

242 J. DALE, Tetrahedron, 22, 3373, 1966
27

243 L. SALEM, Colloq. Nat. CNRS, 79, 1965
27

244 J.P. LOWE et R.G. PARR, J. Chem. Phys., 44, 3001, 1966
27

245 R.E. CHRISTOFFERSEN, G.M. MAGGIORA, Chem. Phys. Letters, Netherl., 3, 419, 1969
27

246 J.P. LOWE, J. Chem. Phys., 45, 3059, 1966
27 - 31 - 33

247 V.W. LAURIE, Accounts Chem. Ressearch, 3, 331, 1970
27

248 L. PAULING, J. Am. Chem. Soc., 53, 1367, 1931
27

249 J.P. LOWE, J.Am. Chem. Soc., 92, 3799, 1970
27

250 O.J. SOVERS et M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 44, 3033, 1966
27 - 31

251 H.J. MONKHORST, Chem. Phys. Letters, Netherl., 3, 289, 1969 et 4, 119, 1969
27

252 E.B. WILSON, Adv. Chem. Phys., 2, 367, 1959
27 - 29

253 M.M. ZAALBERG, Theor. Chim. Acta, 5, 79, 1966
27

254 E.N. LASSETTRE et L.B. DEAN, J. Chem. Phys., 8, 610, 1940
27

255 M. CIGNITTI et T.L. ALLEN, J. Phys. Chem., 68, 1292, 1964
27 - 31

256 R.J. ABRAHAM et K. PARRY, Chem. Commun., 17, 963, 1969
27 - 31 - 39

257 R.M. PITZER, J. Chem. Phys., 47, 965, 1967
27

258 R.M. PITZER et W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys., 39, 1995, 1963
27

259 L. PEDERSEN et K. MOROKUMA, J. Chem. Phys., 46, 3941, 1967
27

260 J. GOODISMAN, J. Chem. Phys., 44, 2085, 1966
27

261 E. CLEMENTI et D.R. DAVIS, J. Chem. Phys., 45, 2593, 1966
27

262 W.H. FINK et L.C. ALLEN, J. Chem. Phys., 46, 2261 et 2276, 1967
27

263 J.G. ASTON, S. ISSEROW, G.J. SZASZ, R.M. KENNEDY, J. Chem. Phys., 12, 336, 1944
27 - 200

264 E. GORIN, G. WALTER, H. EYRING, J. Am. Chem. Soc., 61, 1876, 1939
27

265 K.S. PITZER, W.E. DONATH, J. Am. Chem. Soc., 81, 3213, 1959
27

266 M.S. GORDON, J. Am. Chem. Soc., 91, 3122, 1969
27

267 A.B. HARVEY, J. Phys. Chem., 70, 3370, 1966
27 - 31

268 L. PAULING, Proc. Natl. Acad. Sc., USA, 44, 211, 1958
29

269 H. EYRING, G.H. STEWART et R.P. SMITH, Proc. Natl. Acad. Sc., USA, 44, 259, 1958
29

270 G.H. STEWART et H. EYRING, J. Chem. Educ., 35, 550, 1958
29

271 G.J. SZASZ et N. SHEPPARD, J. Chem. Phys., 17, 93, 1949
29

272 T.L. HILL, J. Chem. Phys., 16, 399 et 938, 1948
31 - 35 - 36 - 37 - 45 - 54

273 R.W. HAKALA et A.E. FIELDS, Intern. J. Quantum Chem., Symp., USA, 1, 197, 1967
31 - 35

274 E.A. MASON et M.M. KREEVOY, J. Am. Chem. Soc., 77, 5808, 1955
31

275 S.S. BUTCHER et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 40, 1671, 1964
31 - 32

276 G.J. KARABATSOS et N. HSI, J. Am. Chem. Soc., 87, 2864, 1965
31 - 128

277 W.D. COTTERILL et J.T. ROBINSON, Tetrahedron Letters, 1833, 1963
31 - 128

278 P. GENESTE et G. LAMATY, Bull. Soc. Chim., 669, 1968 et 2027, 1969
31 - 128 - 136

279 A.N. ALEKSANDROV et G.I. TYSOVSKII, Zh. Strukt. Khim., 8, 76, 1967
31 - 32

280 R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 26, 1695, 1957
31 - 32

281 D.R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys., 27, 975, 1957
31

282 J.D. SWALEN et C.C. COSTAIN, J. Chem. Phys., 31, 1562, 1959
31 - 32 - 33

283 R. NELSON et L. PIERCE, J. Mol. Spectr., 18, 344, 1965
31 - 32 - 45 - 59 - 128 - 212

284 D.P. STEVENSON, H.D. BURNHAM et V. SCHOMAKER, J. Am. Chem. Soc., 61, 2922, 1939
31

285 R.H. SCHWENDEMAN, Disc. Abs., 18, 1645, 1958
31

286 O. BASTIANSEN et H. VIERVOLL, Acta Chem. Scand., 2, 702, 1948
31

287 M. KIMURA et Y. KURITA, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72, 396, 1951
31

288 P.W. ALLEN, H.J.M. BOWEN, L.E. SUTTON, O. BASTIANSEN, Trans. Farad. Soc., 48, 991, 1952
31

289 C. ROMERS et J.E.G. CREUTZBERG, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 75, 331, 1956
31 - 32

290 G.J. KARABATSOS et D.J. FENOGLIO, J. Am. Chem. Soc., 91, 1124, 1969
31

291 R.J. ABRAHAM et J.A. POPLE, Mol. Phys., 3, 609, 1960
31

292 T. IIJIMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1049, 1970
31

293 P.H. VERDIER et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 29, 340, 1958
31 - 32

294 K.S. PITZER et W. WELTNER, J. Am. Chem. Soc., 71, 2842, 1949
31

295 K.T. HECHT et D.M. DENNISON, J. Chem. Phys., 26, 31, 1957
31

296 L. PIERCE, C.K. CHANG, M. HAYASHI, R. NELSON, J. Mol. Spectr., 32, 449, 1969
32 - 213

297 A.A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN et H. GÜNTHER, J. Am. Chem. Soc., 84, 2748, 1962
A.A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN, J. Am. Chem. Soc., 83, 231, 1961
33

298 E. HIROTA, J. Chem. Phys., 45, 1984, 1966
33

299 D.R. HERSCHBACH et L.C. KRISHER, J. Chem. Phys., 28, 728, 1958
33

300 D.R. LIDE et D.E. MANN, J. Chem. Phys., 27, 868, 1957
33

301 E. HIROTA et Y. MORINO, J. Chem. Phys., 45, 2326, 1966
33

302 E. ZEECK, Theor. Chim. Acta, 16, 155, 1970
33

303 H. SHANAN, Y. SHUO, Israël J. Chem., 5, 4a, Proceedings, 77, 1967
33

304 L.S. BARTELL, J. Chem. Phys., 32, 827, 1960
35

305 J.O. HIRSCHFELDER et J.W. LINNETT, J. Chem. Phys., 18, 130, 1950
35

306 J.O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys., 43, Pt 2, S199, 1965
35

307 J.T. VANDERSLICE et E.A. MASON, J. Chem. Phys., 33, 492, 1960
35

308 E.A. MASON et W.E. RICE, J. Chem. Phys., 22, 843, 1954
35

309 K.E. HOWLETT, J. Chem. Soc., 4353, 1957
35 - 43

310 K.E. HOWLETT, J. Chem. Soc., 1055, 1960
35

311 E. GIGLIO et A.M. LIQUORI, Acta Cryst., 22, 437, 1967
35

312 V. MAGNASCO, Il Nuevo Cimente, 24, 425, 1962
35

313 A.M. LIQUORI, E. GIGLIO et L. MAZZARELLA, Il Nuevo Cimente, 55b, 476, 1968
35

314 J. ALLINGER et N.L. ALLINGER, Tetrahedron, 2, 64, 1958
35 - 56 - 141 - 147

315 A. WARSHEL et S. LIFSON, Chem. Phys. Letters, 4, 255, 1969
35

316 J.E. MARK, J. Phys. Chem., 72, 2941, 1968
35

317 M. KARPLUS et H.J. KOLKER, J. Chem. Phys., 41, 3955, 1964
35

318 R.A. BONHAM, J. Mol. Spectr., 14, 404, 1964
35

319 R.C. EVANS, Trans. Farad. Soc., 42, 741, 1946
35

320 D. KIVELSON, S. WINSTEIN, P. BRUCK et R.L. HANSEN, J. Am. Chem. Soc., 83, 2938, 1961
35

321 H. HEUBLEIN, R. KÜHMSTEDT, P. KADURA et H. DAWCZINSKI, Tetrahedron, 26, 81, 1970
35

322 H. HEUBLEIN, R. KÜHMSTEDT, H. DAWCZINSKI et P. KADURA, Tetrahedron, 26, 91, 1970
35

323 A.I. KITAYGORODSKY et V.G. DASHEVSKY, Tetrahedron, 24, 5917, 1968
35

324 S. LIFSON et A. WARSHEL, J. Chem. Phys., 49, 5116, 1968
35

325 F. LONDON, Trans. Farad. Soc., 33, 8, 1937
35

326 J.N. WILSON, J. Chem. Phys., 43, 2564, 1965
35

327 S.I. MIZUSHIMA, "Structure of Molecules and Internal Rotation", Academic Press Inc., N-Y, 2ème Ed., 1968
29 - 31

328 J.I. MUSHER, J. Chem. Phys., 39, 2409, 1963
35

329 J. REISSE, M.L. STIEN, J.M. GILLES et J.F.M. OTH, Tetrahedron Letters, 24, 1917, 1969
56

330 E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER, J. Chem. Soc., 3754, 1955
36

331 J.M. GAYLES et W.T. KING, Spectrochim. Acta, 21, 543, 1965
24 - 37

332 J. FOURNIER, Thèse de 3ème cycle, Marseille, 29-1-1970
J. FOURNIER et B. WAEGELL, Tetrahedron, 26, 3195, 1970
63 - 173

333 P. HAZEBROEK et L.J. OSTERHOFF, Disc. Farad. Soc., 10, 87, 1951
43

334 G.A. BOTTOMLEY et P.R. JEFFERIES, Austral. J. Chem., 14, 657, 1961
43

335 W.S. JOHNSON, V.J. BAUER, J.L. MARGRAVE, M.A. FRISCH, L.H. DREGER et W.N. HUBBARD, J. Am. Chem. Soc., 83, 606, 1961
43

336 J.L. MARGRAVE, M.A. FRISCH, R.G. BAUTISTA, R.L. CLARKE, W.S. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., 85, 546, 1963
43

337 N.L. ALLINGER, J. Am. Chem. Soc., 81, 5727, 1959
43 - 56

338 F.R. JENSEN, D.S. NOYCE, C.H. SEDERHOLM et A.J. BERLIN, J. Am. Chem. Soc., 82, 1256, 1960 et 84, 386, 1962
43 - 96

339 R.K. HARRIS et N. SHEPPARD, Proc. Chem. Soc., 418, 1961
43

340 W.B. MONIZ et J.A. DIXON, J. Am. Chem. Soc., 83, 1671, 1961
43 - 96

341 F.A.L. ANET, M. AHMAD et L.D. HALL, Proc. Chem. Soc., 145, 1964
43 - 93 - 96

342 F.A. BOVEY, F.P. HOOD III, E.W. ANDERSON, R.L. HORNEGAY, J. Chem. Phys., 41, 2041, 1964
43 - 93 - 96

343 N.L. ALLINGER et L.A. FREIBERG, J. Am. Chem. Soc., 82, 2393, 1960
43

344 S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J. Am. Chem. Soc., 77, 5562, 1955
43 - 47

345 T.H. SIDDALL et W.E. STEWART, "Progress in NMR Spectroscopy", Pergamon Press, 5, 84, 1969
45

346 J.W. APSIMON, P.V. DEMARCO et A. RAFFLER, Chem. Ind., 43, 1792, 1966
45 - 54

347 J.C. CELOTTI, J. REISSE et G. CHIURDOGLU, Tetrahedron, 22, 2249, 1966
46 - 47 - 48

348 M. CHARTON et B.I. CHARTON, J. Chem. Soc., B, 43, 1967
46

349 E.L. ELIEL et T.J. BRETT, J. Am. Chem. Soc., 87, 5039, 1965
46 - 47

350 E.J. PROSEN, W.H. JOHNSON et F.D. ROSSINI, J. Res. Natl. Bur. Std., 39, 173, 1947
46 - 47

351 N.L. ALLINGER et S.E. HU, J. Org. Chem., 27, 3417, 1962
46 - 47 - 48 - 53

352 C.W. BECKETT, K.S. PITZER et R. SPITZER, J. Am. Chem. Soc., 69, 2488, 1947
46 - 47 - 48 - 53

353 M.E. PEDINOFF, J. Chem. Phys., 36, 777, 1962
47 - 48

354 M. ANTEUNIS, Bull. Soc. Chim. Belges, 73, 731, 1964
47

355 E.L. ELIEL et M.N. RERICK, J. Am. Chem. Soc., 82, 1367, 1960
47

356 D.S. NOYCE et L.J. DOLBY, J. Org. Chem., 26, 3619, 1961
47 - 52

357 R.D. STOLOW, J. Am. Chem. Soc., 81, 5806, 1959
47

358 A.H. LEWIN et S. WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc., 84, 2464, 1962
47

359 F.A.L. ANET, C.H. BRADLEY, G.W. BUCHANAN, J. Am. Chem. Soc., 93, 258, 1971
47

360 B.J. ARMITAGE, G.W. KENNER et M.J.T. ROBINSON, Tetrahedron, 20, 747, 1964
47 - 48 - 53

361 J. REISSE, J.C. CELOTTI, D. ZIMMERMANN et G. CHIURDOGLU, Tetrahedron Letters, 2145, 1964
47

362 E.W. GARBISCH, Comm. au Symposium International de Stéréochimie, Bruxelles, 4 - 12 Sept. 1969
47

363 J.E. KILPATRICK, H.G. WERNER, C.W. BECKETT, K.S. PITZER, F.D. ROSSINI, J. Res. Natl. Bur. Std., 39, 523, 1947
46 - 47

364 E.L. ELIEL et C.A. LUKACH, J. Am. Chem. Soc., 79, 5986, 1957
47

365 J.J. UEBEL et J.C. MARTIN, J. Am. Chem. Soc., 86, 4618, 1964
47 - 48

366 J.E. PIERCY et S.V. SUBRAMANIAM, J. Chem. Phys., 42, 4011, 1965
47

367 N.L. ALLINGER, L.A. FREIBERG et S.E. HU, J.Am. Chem. Soc., 84, 2836, 1962
47

368 N.L. ALLINGER et S.E. HU, J. Am. Chem. Soc., 84, 370, 1962
47 - 48

369 A.K. ROEBUCK et B.L. EVERING, J. Am. Chem. Soc., 75, 1631, 1953
47 - 53

370 J.F. BIELLMAN, W.S. JOHNSON, Proc. Natl. Acad. Sc., USA, 53, 891, 1965
47

371 J.E. EGAN et W.C. BUSS, J. Phys. Chem., 63, 1887, 1959
46 - 47

372 J.E. PIERCY, J. Acoust. Soc. Am., 33, 198, 1961
47

373 N.L. ALLINGER, W. SZKRYBALO et F.A. VANCATLEDGE, J. Org. Chem., 33, 784, 1968
47 - 48 - 53

374 F.R. JENSEN et J.H. GALE, J. Org. Chem., 25, 2075, 1960
47

375 G. MANN, Tetrahedron, 24, 6495, 1968
48

376 H.M. HUFFMAN, S.S. TODD et G.D. OLIVER, J. Am. Chem. Soc., 71, 584, 1949
48

377 G. DALLINGA et L.H. TONEMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 1221, 1969
48

378 J.C. CELOTTI, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 1965
52

379 J. OVEREND et J.R. SCHERER, J. Opt. Soc. Am., 50, 1203, 1960
52

380 I. DOSTROVSKY, E.D. HUGHES et C.K. INGOLD, J. Chem. Soc., 173, 1946
54

381 F.R. JENSEN, C.H. BUSHWELLER et B.H. BECK, J. Am. Chem. Soc., 91, 344, 1969
56 - 196

382 B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 496, 1963
56 - 59 - 130 - 136 - 142 - 147 - 149 - 151 - 152 - 153 - 161 - 164 - 196

383 J. PETRISSANS, R. RAVELOJAONA et J. DESCHAMPS, Bull. Soc. Chim., 1249, 1967
56 - 142

384 E.J. COREY, J. Am. Chem. Soc., 75, 3297, 1953
56 - 130 - 156 - 159 - 160 - 242

385 C.Y. CHEN et R.J.W. LEFEVRE, J. Chem. Soc., 3700, 1965
56 - 141 - 146 - 147

386 W.D. KUMLER et A.C. HUITRIC, J. Am. Chem. Soc., 78, 3369, 1956
56 - 146 - 147

387 Y.H. PAN et J.B. STOTHERS, Can. J. Chem., 45, 2943, 1967
56 - 147 - 148

388 N.L. ALLINGER, J. ALLINGER et N.A. LEBEL, J. Am. Chem. Soc., 82, 2926, 1960
56 - 146

389 E.W. GARBISCH, J. Am. Chem. Soc., 86, 1780, 1964
E.W. GARBISCH, Chem. Ind., 1715, 1964
56 - 148 - 160

390 N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L.A. FREIBERG, R.F. CZAJA et N.A. LEBEL, J. Am. Chem. Soc., 82, 5876, 1960
56 - 141 - 142 - 146

391 N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, J. Am. Chem. Soc., 80, 5476, 1958
56 - 141 - 142 - 147

392 J.B. BERVELT, R. OTTINGER, P.A. PETERS, J. REISSE et G. CHIURDOGLU, Can. J. Chem., 45, 81, 1967
J. REISSE, P.A. PETERS, R. OTTINGER, J.P. BERVELT et G. CHIURDOGLU, Tetrahedron Letters, 2511, 1966
56 - 142

393 V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV et Y.A. ZHDANOV, "Dipôle Moments", Plenum Press, N-Y, 1970
57 - 59 - 135 - 158

394 E.J. COREY, J. Am. Chem. Soc., 75, 2301 et 4832, 1953
E.J. COREY, T.H. TOPIE et W.A. WOZNIAK, J. Am. Chem. Soc., 77, 5415, 1955
57 - 130 - 140 - 141

395 E.J. COREY et H.J. BURKE, J. Am. Chem. Soc., 77, 5418, 1955
57 - 141

396 D. QUOC QUAN, C.R. Acad. Sc. Paris, C, 267, 1074, 1968
57

397 J. PETRISSANS, S. GROMB, J. DESCHAMPS, Bull. Soc. Chim., 4381, 1967
57 - 130 - 134 - 156 - 157 - 158

398 J. CANTACUZENE, J. Chim. Phys.,59, 186, 1962
57 - 59 - 141 - 142 - 151 - 156 - 157 - 160 - 197 - 217 - 219 - 221 - 223

399 L. MEYER, Z. Phys. Chem., B8, 27, 1930
58

400 C.P. SMYTH, R.W. DORNTE et E.B. WILSON, J. Am. Chem. Soc., 53, 4242, 1931
58

401 A. CARISTAN, P. BOTHOREL, H. BODOT, J. Chim. Phys., 66, 1009, 1966
58 - 59 - 141

402a N.L. ALLINGER, M.A. DAROOGE, M.A. MILLER, B. WAEGELL, J. Org. Chem., 28, 780, 1963
59

402b N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L.W. CHOW et G.L. WANG, J. Org. Chem., 32, 522, 1967
135

403 G.W. WHELAND, "Resonance in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, N-Y, 1955
18 - 59 - 139

404 A. MOSSEL et C. ROMERS, Acta Cryst., 17, 1217, 1964
59 - 128

405 D.O. HARRIS, G.G. ENGERHOLM, C.A. TOLMAN, A.C. LUNTZ, R.A. KELLER, HYUNTYONG KIM, W.D. GWINN, J. Chem. Phys., 50, 2438, 1969
63

406 J. LEVISALLES et J.C.N. MA, Bull. Soc. Chim., 1597, 1962
63

407 J. JULLIEN et G. LAMATY, J. Chim. Phys., 55, 2, 1958
63

408 T. HENSHALL, J. Chem. Educ., 43, 600, 1966
63

409 S. Mc KENSIE, J. Chem. Educ., 43, 27, 1966
63

410 C.F. WILCOX, J. Am. Chem. Soc., 82, 415, 1960
63

411 A.Y. MEYER, J. SCHLESINGER et E.D. BERGMANN, J. Chim. Phys., 68, 674, 1971
63

412 M.A. MELKANOFF, T. SAWADA et J. RAYNAL, dans "Methods in Computational Physics", Academic Press, 6, 45
76

413 H.A. SPANG III, SIAM Review, 4, 343, 1962
76

414 J.A. NELDER et R. MEAD, The Computer Journal, 8, 308, 1965
76

415 M.J. BOX, The Computer Journal, 8, 42 et 67, 1965
76

416 R.A. ARNDT et M.H. Mc GREGOR, dans "Methods in Computational Physics", Academic Press, 6, 264
76

417 H.P. KÜNZI, "Numerical Methods of Mathematical Optimization", Academic Press, N-Y, 1968
76

418 D.E. WILLIAMS, Science, 147, 605, 1965
J.D. DUNITZ, H. ESER, M. BIXON et S. LIFSON, Helv. Chim. Acta, 50, 1572, 1967
76

419 R. FLETCHER, M.J.D. POWELL, The Computer Journal, 6, 163, 1963
76

420 M.J.D. POWELL, The Computer Journal, 7, 155, 1964
76

421 H. ROSENBROCK, The Computer Journal, 3, 175, 1960
76

422 M. DREYFUS, "Fortran IV", Dunod Ed., 1969
83

423 J. LABORDE, "Tables Numériques de Fonctions Elémentaires", Dunod Ed., 1967
84

424 L.S. BARTELL et K. KUCHITSU, J. Phys. Soc. Japan, 17, BII, 20, 1962
89

425 V.N. KONDRATIEV, "La Structure des Atomes et des Molécules", Masson Ed., 1964 p. 313-314
89

426 O. BASTIANSEN et P.N. SKANCKE, Adv. Chem. Phys., 3, 323, 1961
89 - 101 - 210

427 E.M. KOSOWER, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", John Wiley, 1968
90

428 J.L. FRANKLIN, Ind. Eng. Chem., 41, 1070, 1949
90

429 M. SOUDERS, C.S. MATTHEWS et C.O. HURD, Ind. Eng. Chem., 41, 1048, 1949
90

430 S.W. BENSON et J.H. BUSS, J. Chem. Phys., 29, 546, 1958
90

431 S.W. BENSON, F.R. CRUICKSHANK, D.M. GOLDEN, G.R. HAUGEN, H.E. O'NEAL, A.S. RODGERS, R. SHAW et R. WALSH, Chem. Rev., 69, 279, 1969
90

432 A.C. HUITRIC, J.B. CARR, W.F. TRAGER, B.J. NIST, Tetrahedron, 19, 2145, 1963
93

433 R.U. LEMIEUX et J.W. LOWN, Tetrahedron Letters, 1229, 1963
93

434 R.W. LENZ et J.P. HEESCHEN, J. Polymer Sc., 51, 247, 1961
93

435 E.W. GARBISCH et M.G. GRIFFITH, J. Am. Chem. Soc., 90, 6543, 1968
93 - 95 - 96

436 M. BARFIELD et D.M. GRANT, Adv. Magn. Reson., 1, 149, 1965
93 - 94

437 A.A. BOTHNER-BY, Adv. Magn. Reson., 1, 195, 1965
93

438 R.U. LEMIEUX, R.K. KULLNIG, H.J. BERNSTEIN, W.G. SCHNEIDER, J. Am. Chem. Soc., 80, 6098, 1958 et 79, 1005, 1957
93

439 R.U. LEMIEUX, R.K. KULLNIG, R.Y MOIR, J. Am. Chem. Soc., 80, 2237, 1958
93

440 J.D. REMIJNSE, H. VAN BEKKUM, B.M. WEPSTER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, 658, 1970
93 - 95 - 96 - 103 - 104 - 105 - 107

441 M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 30, 11, 1959
94

442 H. CONROY, Adv. in Org. Chem., 2, 310, 1960
94 - 132

443 M. KARPLUS, J. Am. Chem. Soc., 85, 2870, 1963
94

444 P. TEISSEIRE, A. GALFRE, M. PLATTIER, B. CORBIER, Recherches, 15, 52, 1966
94 - 95 - 172 - 175 - 178 - 182 - 183 - 187 - 188 - 189 - 193 - 198 - 199 - 202 - 203 - 230

445 H.G. HECHT, Theor. Chim. Acta, 1, 222, 1963
95

446 R.J. ABRAHAM, J.S.E. HOLKER, J. Chem. Soc., 806, 1963
96 - 148 - 160 - 218 - 219 - 222 - 224

447 K.L. WILLIAMSON et W.S. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., 83, 4623, 1961
96

448 H. BOOTH et G.C. GIDLEY, Tetrahedron Letters, 1449, 1964
96

449 R.U. LEMIEUX et J.W. LOWN, Can. J. Chem., 42, 893, 1964
96

450 R.J. ABRAHAM, L.D. HALL, L. HOUGH, K.A. Mc LAUGHLAN, J. Chem. Soc., 3699, 1962
96

451 R.J. ABRAHAM, J. Chem. Soc., 256, 1965
96

452 N. MULLER et P.J. SCHULTZ, J. Phys. Chem., 68, 2026, 1964
96

453 T.N. HUCKERBY, dans "Ann. Rep. on NMR Spectroscopy", E.F. Money Ed., Academic Press, 3, 37, 1970
W.A. THOMAS, idem, 3, 131, 1970
96

454 H.S. GUTOWSKY, M. KARPLUS et D.M. GRANT, J. Chem. Phys., 31, 1278, 1959
96 - 112 - 130 - 194

455 R.C. COOKSON, T.A. CRABB, J.J. FRANKEL et J. HUDEC, Tetrahedron, Suppl. 7, 355, 1966
R. CAHILL, R.C. COOKSON, T.A. CRABB, Tetrahedron, 25, 4711 et 4681, 1969
96 - 130 - 161 - 198

456 H.S. GUTOWSKY, V.D. MOCHEL et B.G. SOMERS, J. Chem. Phys., 36, 1153, 1962
96

457 G. MAVEL, "Théories Moléculaires de la RMN", Dunod Ed., 1966
96

458 H.J. BERNSTEIN, N. SHEPPARD, J. Chem. Phys., 37, 3012, 1962
96

459 H.M. HUTTON et T. SCHAEFER, Can. J. Chem., 41, 684, 1963
96

460 K.B. WIBERG et B.A. HESS, J. Org. Chem., 31, 2250, 1966
96

461 Don K. DALLING et D.M. GRANT, J. Am. Chem. Soc., 89, 6612, 1967
96 - 102 - 103 - 105

462 F.A.L. ANET, A.J.R. BOURN, J. Am. Chem. Soc., 89, 760, 1967
96

463 N. MULLER et W.C. TOSCH, J. Chem. Phys., 37, 1167, 1962
96 - 106

464 F.A.L. ANET, Can. J. Chem., 39, 2262, 1961
96

465 J.I. MUSHER, J. Chem. Phys., 35, 1159, 1961 et Spectrochim. Acta, 16, 835, 1960
96

466 L.M. JACKMAN, "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, N-Y, 1959
L.M. JACKMAN et S. STERNHELL, "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, N-Y, 2ème Ed., 1969
96 - 133

467 W.C. NEIKAM et B.P. DAILEY, J. Chem. Phys., 38, 445, 1963
96

468 E. ELIEL, M.H. GIANNI et T.H. WILLIAMS, Tetrahedron Letters, 741, 1962
96 - 105 - 106

469 H.M. Mc CONNELL, J. Chem. Phys., 27, 226, 1957
97 - 133

470 J.A. POPLE, Proc. Roy. Soc. London, A, 239, 541, 1957
97 - 133

471 J.W. APSIMON, W.G. CRAIG, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, L. SAUNDERS, W.B. WHALLEY, Tetrahedron, 23, 2339 et 2357, 1967
97

472 J.W. APSIMON, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, W.G. CRAIG, A. KARIM, L. SAUNDERS et W.B. WHALLEY, Tetrahedron, 26, 119, 1970
J.W. APSIMON, H. BEIERBECK, Can. J. Chem., 49, 1328, 1971
97 - 131

473 M.L. MARTIN et G.J. MARTIN, "Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire", Azoulay Ed., 1971
97 - 131

474 A.G. MORITZ et N. SHEPPARD, J. Mol. Phys., 5, 361, 1962
97

475 J. GUY et J. TILLIEU, J. Chem. Phys., 24, 1117, 1956
97

476 J.W. APSIMON, W.G. CRAIG, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, W.B. WHALLEY, Tetrahedron, 23, 2375, 1957
97 - 98

477 J.W. APSIMON, W.G. CRAIG, P.V. DEMARCO, D.W. MATHIESON, A.K.G. NASSER, L. SAUNDERS et W.B. WHALLEY, Chem. Comm., 754, 1966
97 - 98 - 131

478 R.F. ZURCHER, Helv. Chim. Acta, 44, 1755, 1961
98

479 N. MULLER et D.E. PRITCHARD, J. Chem. Phys., 31, 768, 1959
98 - 104

480 E. LIPPERT et H. PRIGGE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 415, 1963
Von B. DISCHLLER, Z. Naturforschg., 19a, 887, 1964
98 - 104

481 D.L. ROBINSON et D.W. THEOBALD, Quart. Rev., 21, 314, 1967
101

482 L. PIERCE et J.F. BEECHER, J. Am. Chem. Soc., 88, 5406, 1966
101 - 102

483 L. PIERCE et R. NELSON, J. Am. Chem. Soc., 88, 216, 1966
101 - 102

484 J. REISSE, J.C. CELOTTI, R. OTTINGER, Tetrahedron Letters, 2167, 1966
101

485 O. HASSEL et E. WANG LUND, Acta Chem. Scand., 3, 203, 1949
101

486 O. HASSEL, Quart. Rev., 7, 221, 1953
101

487 O. HASSEL, E. WANG LUND, K. LUNDE, Acta Chem. Scand., 6, 426, 1952
101

488 O. BASTIANSEN et O. HASSEL, Acta Chem. Scand., 5, 1404, 1951
101

489 J.B. LAMBERT et R.G. KESKE, Tetrahedron Letters, 2023, 1969
103 - 107

490 J.J. BURKE et P.C. LAUTERBUR, J. Am. Chem. Soc., 86, 1870, 1964
104

491 C.S. FOOTE, Tetrahedron Letters, 579, 1963
104

492 J.N. SHOOLERY, J. Chem. Phys., 31, 1427, 1959
104

493 S. BROWNSTEIN et R. MILLER, J. Org. Chem., 24, 1886, 1959
105

494 H. BOOTH, Tetrahedron, 22, 615, 1966
105 - 106

495 H. BOOTH, dans "Progress in NMR Spectroscopy", 5, 149, 1969
105 - 106

496 P.W. ALLEN et L.E. SUTTON, Acta Cryst., 3, 46, 1950
18

497 L.E. SUTTON, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chem. Soc., London, 1958
18 - 210

498 A. SEGRE et J.I. MUSHER, J. Am. Chem. Soc., 89, 706, 1967
105 - 107

499 Don K. DALLING, D.M. GRANT et L.F. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., 93, 3678, 1971
105

500 H. FRIEBOLIN, H.G. SCHMID, S. KABUβ et W. FAIβT, Org. Magn. Res., 1, 147, 1969
107

501 W.A. THOMAS, dans "Ann. Reports on NMR Spectroscopy", 3, 91, 1970
107

502 S. WOLFE et J.R. CAMPBELL, Chem. Comm., 874, 1967
107

503 E.L. ELIEL, Angew. Chem., 77, 784, 1965
107

504 H. FELTKAMP et N.C. FRANKLIN, Angew. Chem., 77, 798, 1965
107

505 J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN, "High Resolution NMR", Mc Graw-Hill Book Co., N-Y, 1959
96

506 J.J. Mc FARLANE et I.G. ROSS, J.Chem. Soc., 4169, 1960
109

507 O. ERMER et J.D. DUNITZ, Chem. Comm., 567, 1968
109 - 113

508 O. ERMER et J.D. DUNITZ, Helv. Chem. Acta, 52, 1861, 1969
J.D. DUNITZ et O. ERMER, Acta Cryst., A 25, S126, 1969
109 - 113

509 A.H. NETHERCOT et A. JAVAN, J. Chem. Phys., 21, 363, 1953
109

510 R.B. TURNER, W.R. WEADOR, R.E. WINKLER, J. Am. Chem. Soc., 79, 4116, 1957
109

511 A.F. CAMERON, G. FERGUSON, D.G. MORRIS, Chem. Comm., 316, 1968
109

512 A. YOKOZEKI, K. KUCHITSU, Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2017, 1970
109 - 113 - 212

513 J.B. HENDRICKSON, Chem. Eng. News, 39, 40, 1961
110

514 K. TORI, Y. TAKANO, K. KITAHONOKI, Chem. Ber., 97, 2798, 1964
112

515 J.A. CHRISTIANSEN, Nature, 211, 184, 1966
123

516 J.B. HENDRICKSON, K.S. PITZER, Nature, 212, 749, 1966
123

517 W. MOFFITT, R.B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE et C. DJERASSI, J. Am. Chem. Soc., 83, 4013, 1961
128 - 184

518 M. BARFIELD et D.M. GRANT, J. Am. Chem. Soc., 83, 4726, 1961
130

519 M. BARFIELD et D.M. GRANT, J. Am. Chem. Soc., 85, 1899, 1963
130

520 W.D. KUMLER, J.N. SHOOLERY et F.V. BRUTCHER, J. Am. Chem. Soc., 80, 2533, 1958
130

521 R. ZBINDEN et H.K. HALL, J. Am. Chem. Soc., 82, 1215, 1960
129 - 130

522 T. BÜRER et H.H. GÜNTHARD, Helv. Chim. Acta, 39, 356, 1956 et 40, 2054, 1957 et 43, 1487, 1960
129

523 J.O. HALFORD, J. Chem. Phys., 24, 830, 1956
129 - 130 - 134 - 136 - 140 - 157 - 174 - 182 - 183 - 191 - 214 - 217 - 219 - 221 - 223 - 226 - 227

524 G.J. KARABATSOS, J. Org. Chem., 25, 315, 1960
129

525 P. Von R. SCHLEYER et R.D. NICHOLAS, J. Am. Chem. Soc., 83, 182, 1961
129

526 J.I. BRAUMAN et Y.W. LAURIE, Tetrahedron, 24, 2595, 1968
129 - 130 - 134 - 136

527 J.R. DYER, "Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques", Dunod Ed., 1967 p. 47
130

528 L.J. BELLAMY, R.L. WILLIAMS, Trans. Farad. Soc., 55, 14, 1959
130 - 140 - 142

529 N.J. LEONARD et F. OWENS, J. Am. Chem. Soc., 80, 6039, 1958
130

530 C. CASTINEL, G. CHIURDOGLU, M.L. JOSIEN, L. LASCOMBE, E. VANDANLUYT, Bull. Soc. Chim., 807, 1958
130

531 P. LASZLO et A. SPEERT, Comm. à la 156ème réunion de l'Am. Chem. Soc., Atlantic City, 8 - 13 Sept. 1968
130 - 136

532 C. ROMERS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 75, 956, 1956
130

533 Y. OHNISHI et K. KOZIMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1323, 1968
130

534 R.F. ZÜRCHER, dans "NMR in Chemistry", B. Pesce Ed., Academic Press, 1965 p. 45
131

535 Y. TADANIER et W. COLE, J. Org. Chem., 27, 4610, 1962
132

536 R.J. ABRAHAM et W.A. THOMAS, J. Chem. Soc., 335, 1965
132

537 K.M. WELLMAN et F.G. BORDWELL, Tetrahedron Letters, 1703, 1963
132

538 A. NICKON, M.A. CASTLE, R. NARODA, C.E. BERKOFF, R.O. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 85, 2185, 1963
132 - 214

539 H.M.R. HOFFMANN, K.E. CLEMENS, R.H. SMITHERS, J. Am. Chem. Soc., sous presse
132 - 226 - 227 - 228

540 P. LASZLO, J.I. MUSHER, Bull. Soc. Chim., 2558, 1964
132 - 148

541 B. WAEGELL, Bull. Soc. Chim., 855, 1964
132 - 153 - 154 - 161 - 162

542 A.J. BARETTA, J.P. ZAHRA, B. WAEGELL et C.W. JEFFORD, Tetrahedron, 26, 15, 1970
132

543 J.E. ANDERSON, Quart. Rev., 19, 426, 1965
134

544 F.R. JENSEN et B.H. BECK, Tetrahedron Letters, 4523, 1966
134

545 J.D. REMIJNSE, H. VAN BEKKUM, B.M. WEPSTER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 90, 779, 1971
135

546 G.R. BEDFORD, dans "Ann. Reports on NMR Spectroscopy", E.F. Mooney Ed., Academic Press, 4, 40, 1971
135

547 J.A. HIRSCH, dans "Topics in Stereochemistry", N.L. Allinger et E.L. Eliel Ed., Interscience Publ., 1, 206, 1967
135 - 196

548 M. FETIZON, J. GORE, P. LASZLO, B. WAEGELL, J. Org. Chem., 31, 4047, 1966
136 - 227

549 B. RICKBORN et M.T. WUESTHOFF, J. Am. Chem. Soc., 92, 6894, 1970
136

550 D.C. WIGFIELD, D.J. PHELPS, Chem. Comm., 18, 1152, 1970 et
136 Can. J. Chem., 50, 388, 1972

551 O.H. WHEELER, J.Z. ZABICKY, Can. J. Chem., 36, 656, 1958
137 - 154

552 A.V. KAMERNITZKY, A.A. AKHREM, Tetrahedron, 18, 705, 1962
137

553 E.L. ELIEL et Y. SENDA, Tetrahedron, 26, 2411, 1970
137 - 154 - 175

554 D.N. KIRK, Tetrahedron Letters, 1727, 1969
137

555 M. CHEREST et H. FELKIN, Tetrahedron Letters, 383, 1971
M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, Tetrahedron Letters, 2199, 1968
H. FELKIN, M. CHEREST, Tetrahedron Letters, 2205, 1968
137 - 175

556 R.N. JONES, D.A. RAMSAY, F. HERLING, K. DOBRINER, J. Am. Chem. Soc., 74, 2828, 1952
141

557 R.N. JONES, J. Am. Chem. Soc., 75, 4839, 1953
141

558 E.G. CUMMINS, J.E. PAGE, J. Chem. Soc., 3847, 1957
141

559 L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 4294, 1957
141

560 L.J. BELLAMY, L.C. THOMAS, R.L. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 3704, 1956
141

561 L.J. BELLAMY, "The IR Spectra of Complex Molecules", Methuen and Co. LTD. London, 1964 p. 140 et 400
141

562 D.H.W. DICKSON et J.E. PAGE, J. Chem. Soc., 447, 1955
141

563 R.N. JONES, W.F. FORBES, W.A. MÜELLER, Can. J. Chem., 35, 504, 1957
141

564 J. CANTACUZENE, R. JANTZEN et D. RICARD, Tetrahedron, 28, 717, 1972
128

565 J. CANTACUZENE, Bull. Soc. Chim., 741, 1962
141

566 N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L.E. GELLER, C. DJERASSI, J. Org. Chem., 25, 6, 1960
142

567 C.L. ANGELL, P.J. KRUEGER, R. LAUZON, L.C. LEITCH, K. NOACK, R.J. SMITH, R.N. JONES, Spectrochim. Acta, 15, 926, 1959
142

568 P. YATES, L.L. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 80, 5896, 1958
142

569 N.L. ALLINGER, J.C. TAÏ et M.A. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 88, 4495, 1966
142

570 R.C. COOKSON, J. Chem. Soc., 282, 1954
142

571 A. JULG, J. Chim. Phys., 58, 453, 1956
143 - 145 - 217

572 T.F. HALVERSTADT et W.D. KUMLER, J. Am. Chem. Soc., 64, 2988, 1942
146

573 J. REISSE et G. CHIURDOGLU, dans "Structure et Propriétés Moléculaires", Monographies de Chimie Organique, Masson Ed., 7, 1970 p. 275
146

574 G. CHIURDOGLU, A. MAQUESTIAU, Bull. Soc. Chim. Belges, 63, 357, 1954
147 - 152

575 C. CUVELIER, R. OTTINGER, J. REISSE, Tetrahedron Letters, 277, 1972
148

576 C.W. JEFFORD, B. WAEGELL, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 427, 1970
148 - 154

577 L.C.G. GOAMAN et D.F. GRANT, Tetrahedron, 19, 1531, 1963
149 - 153 - 161 - 162

578 L.C.G. GOAMAN et D.F. GRANT, Acta Cryst., 17, 1604, 1964
149 - 153 - 161 - 162

579 E.A. GUGGENHEIM, Trans. Farad. Soc., 45, 714, 1949 et 47, 573, 1951
152

580 J.W. SMITH, Trans. Farad. Soc., 46, 394, 1950
152

581 J. MEINWALD et A. LEWIS, J. Am. Chem. Soc., 83, 2769, 1961
153 - 180 - 200 - 214

582 M. ANTEUNIS, N. SCHAMP, H. de POOTER, Bull. Soc. Chim. Belges, 76, 541, 1967
154

583 V.F. BYSTROV et A.U. STEPANYANTS, J. Mol. Spectr., 21, 241, 1966
154 - 214 - 218 - 222 - 224

584 J. CANTACUZENE et M. ATLANI, Tetrahedron, 26, 2447, 1970
156

585 E.J. COREY, J. Am. Chem. Soc., 76, 175, 1954
159 - 187 - 188 - 194 - 214
Pour la stéréochimie de la bromation, consulter également :
R. JACQUESY et L. LEVISALLES, Bull. Soc. Chim., 1642, 1967
J. JACQUESY, R. JACQUESY et J. LEVISALLES, Bull. Soc. Chim., 1649, 1967
J.C. RICHER, J. Org. Chem., 30, 324, 1965

586 H.J. HAGEMAN et E. HAVINGA, Tetrahedron, 22, 2271, 1966
159

587 J.M. MOORE, J. Insect. Physiol., 10, 371, 1964
168

588 W. SANDERMANN, dans "Comparative Biochemistry", M. Florkin et H.S. Mason Ed., Academic Press, N-Y, 3, 507, 1962
168

589 G. DALLINGA et L.H. TONEMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 185, 1969
171 - 172 - 173

590 M.I. DAVIS et O. HASSEL, Acta Chem. Scand., 18, 813, 1964
171 - 173 - 174 - 181 - 198 - 210

591 J.D. DUNITZ et V. SCHOMAKER, J. Chem. Phys., 20, 1703, 1952
171

592 A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN et P.N. SKANCKE, Acta Chem. Scand., 15, 711, 1963
171 - 173 - 174 - 210

593 F.H. SEUBOLD, Chem. Ind., 1389, 1954
172

594 H. WEITKAMP et F. KORTE, Tetrahedron, Suppl. 7, 75, 1966
172

595 P. TEISSEIRE, P. ROUILLIER, A. GALFRE, Recherches, 16, 68, 1967
172 - 173 - 180

596 D.V. BANTHORPE et D. WHITTAKER, Quart. Rev., 20, 373, 1966
173

597 D.V. BANTHORPE et D. WHITTAKER, Chem. Rev., 66, 643, 1966
173

598 M.P. HARTSHORN et A.F.A. WALLIS, Tetrahedron, 21, 273, 1965
173 - 183 - 184 - 187

599 G. ZWEIFEL et H.C. BROWN, J. Am. Chem. Soc., 86, 393, 1964
173 - 182 - 188 - 200

600 G. ZWEIFEL et C.C. WHITNEY, J. Org. Chem., 31, 4718, 1966
173 - 188 - 200

601 F. KAPLAN, C.O. SCHULZ, D. WEISLEDER, C. KLOPFENSTEIN, J. Org. Chem, 33, 1728, 1968
173

602 R.B. BATES, V.P. THALACKER, J. Org. Chem., 33, 1730, 1968
173

603 T. SUGA, T. HIRATA, T. SHISHIBORI et T. MATSUURA, Tetrahedron Letters, 53, 5553, 1968
173

604 M. BARTHELEMY, J.P. MONTHEARD, Y. BESSIERE-CHRETIEN, Bull. Soc. Chim., 4881, 1968
173

605 R.J. ABRAHAM, F.H. BOTTOM, M.A. COOPER, J.R. SALMON, D. WHITTAKER, Org. Magn. Res., 1, 51, 1969
175 - 178 - 180

606 S. KAARSEMAKER et J. COOPS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 71, 261, 1952
173

607 S.W. BENSON, J. Chem. Phys., 34, 521, 1961
173

608 L. KLASINĆ, Z. MAKSIĆ, M. RANDIĆ, J. Chem. Soc., A, 755, 1966
173

609 A.G. WILSON, D. GOLDHAMER, J. Chem. Educ., 40, 504, 1963
173

610 A.J. BARETTA, Thèse de 3ème cycle, Marseille, 17-6-1969
174 - 177 - 181 - 182 - 193 - 194 - 195 - 197 - 198 - 199 - 200 - 203
175 - 243

611 J.M. CONIA, C. FAGET, Bull. Soc. Chim., 1964, 1963
174

612 P. Von R. SCHLEYER, W.E. WATTS, C. CUPAS, J. Am. Chem. Soc., 86, 2722, 1964
174

613 S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J. Am. Chem. Soc., 77, 3054, 1955
175

614 D.H.R. BARTON, J. Chem. Soc., 73, 1027, 1953
176

615 Y. BESSIERE-CHRETIEN et B. MEKLATI, Bull. Chem. Soc., 2591, 1971
174 - 184

616 F.R. JENSEN et B.H. BECK, J. Am. Chem. Soc., 90, 1066, 1968
177

617 B. BRAILLON, J. BARBET, C.R. Acad. Sc. Paris, 261, 1967, 1965
180

618 L.H. SUTCLIFFE, S.M. WALKER, J. Phys. Chem., 71, 1555, 1967
180

619 M. MÜHLSTÄDT, M. HERMANN, A. ZSCHUNKE, Tetrahedron, 24, 1611, 1968
181

620 A.F. REGAN, Tetrahedron, 27, 3801, 1969
177 - 178 - 180

621 A.K. BOSE, J. Org. Chem., 20, 1003 et 1010, 1955
182 - 188

622 M.V. BHATT, Chem. Ind., 1452, 1959
182 - 188

623 R.L. ERSKINE et S.A. KNIGHT, Chem. Ind., 1160, 1960
182 - 188

624 Y. BESSIERE-CHRETIEN et C. GRISON, Bull. Soc. Chim., 3103, 1970
182

625 T.W. GIBSON, W.F. ERMAN, Tetrahedron Letters, 905, 1967
182

626 P. TEISSEIRE, A. GALFRE, M. PLATTIER, B. CORBIER, Recherches, 16, 59, 1967
183 - 189

627 H.C. BROWN, R.F. Mc FARLIN, J. Am. Chem. Soc., 80, 2372, 1958
184

628 N. NAKAGAWA, S. SAÏTO, A. SUZUKI, M. ITOH, Tetrahedron Letters, 11, 1003, 1967
188

629 M. BARTHELEMY, J.P. MONTHEARD, Y. BESSIERE-CHRETIEN, Bull. Soc. Chim., 2725, 1969
189 - 191 - 202 - 203

630 A.J. BARETTA, C.W. JEFFORD et B. WAEGELL, Bull. Soc. Chim., 3899, 1970
193 - 243

631 A.J. BARETTA, C.W. JEFFORD, B. WAEGELL, Bull. Soc. Chim., 3985, 1970
193 - 199 - 200 - 203 - 243

632 A.B.A. ARBUZOV, V.A. NAUMOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 158, 376, 1964 et Acta Cryst. Suppl. 7, 21, A102, 1966
194

633 F.R. JENSEN et L.H. GALE, J.Org. Chem., 25, 2075, 1960
196

634 Y. CHRETIEN-BESSIERE, C.R. Acad. Sc. Paris, 555, 943, 1962
200

635 H.C. BROWN, "Hydroboration", W.A. Benjamin Inc., 1962, p. 15
200

636 N. ABDELAZIZ et F. ROGOWSKI, Z. Naturforsch, 19B, 967, 1964
200

637 J.D. COX, Tetrahedron, 18, 1337, 1962 et 19, 1175, 1963
90

638 H. BOOTH, N.C. FRANKLIN, G.C. GIDLEY, Tetrahedron, 21, 1077, 1965
105 - 106

639 H. FELTKAMP, N.C. FRANKLIN, K.D. THOMAS, W. BRUGEL, Liebigs Ann., 64, 683, 1965
105 - 106

640 N.L. ALLINGER, J. ALLINGER et M.A. DAROOGE, J. Am. Chem. Soc., 86, 4061, 1964
117

641 N.L. ALLINGER, H.M. BLATTNER, L.A. FREIBERG, F.M. KARKOWSKY, J. Am. Chem. Soc., 88, 2999, 1966
117

642 N.L. ALLINGER, F.M. KARKOWSKY, Tetrahedron Letters, 2171, 1965
117

643 H. SCHMIDT, Ber. Schimmel and Co., 50, 1941
188

644 J. VALLS et E. TOROMANOFF, Bull. Soc. Chim., 758, 1961
188

645 M.T. TRIBBLE, M.A. MILLER et N.L. ALLINGER, J. Am. Chem. Soc., 93, 3894, 1971
113

646 S.D. SCHONLAND, "La Symétrie Moléculaire", A.J. Casadevall Trad., Gauthier-Villars Ed., 1971 p. 316
143

647 G.W. KING, "Spectroscopy and Molecular Structure", Holt, Rinehart et Winston, Inc., 1964 p. 425
J.W. SIDMAN, Chem. Rev., 58, 689, 1958
143

648 B. WAEGELL et C.W. JEFFORD, Bull. Soc. Chim., 844, 1964
214 - 218 - 221 - 222 - 223 - 224 - 225 - 230 - 231 - 236 - 239 - 243

649 C.W. JEFFORD, B. WAEGELL, Tetrahedron Letters, 1981, 1963
214 - 217 - 221 - 222 - 239 - 243

650 M. BARFIELD, J. Chem. Phys., 41, 3825, 1964
214 - 222

651 S. BORY, M. FETIZON, P. LASZLO, D.H. WILLIAMS, Bull. Soc. Chim., 2541, 1965
227

652 N.A. LEBEL et N.R. LIESEMER, J. Am. Chem. Soc., 87, 4301, 1965
226 - 228

653 C.W. JEFFORD, D.T. HILL, J. GUNSHER, J. Am. Chem. Soc., 86, 6881, 1967
230 - 237

654 P. SYKES, "Initiation aux Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique", Dunod Ed., Paris, 1966 p. 164
231

655 W. KRAUSS, Liebigs Ann., 97, 685, 1965
231 - 234

656 P.D. BARTLETT, G.D. SARGENT, J. Am. Chem. Soc., 87, 1297, 1965
231

657 P. BRUN, M. PALLY et B. WAEGELL, Tetrahedron Letters, 331, 1970
231 - 233

658 R. MORIARTY et H.G. WALSH, Tetrahedron Letters, 465, 1965
232

659 N.A. LEBEL et R.J. MAXWELL, J. Am. Chem. Soc., 91, 2307, 1969
234 - 237 - 238

660 H. FAVRE, M. LEFEVRE et J.C. RICHER, Can. J. Chem., 37, 403, 1959
239

661 W. TOCHTERMAN, dans "Topics in Current Chemistry", Springer Verlag Ed., Berlin, 15, 378, 1970
239

662 J.B. HENDRICKSON, Tetrahedron, 19, 1387, 1963
239

663 M. SAINT-JACQUES et C. VAZIRI, Can. J. Chem., 49, 1256, 1971
239

664 D.H.R. BARTON, A.J. HEAD et P.J. MAY, J. Chem. Soc., 935, 1957
242

665 B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 503, 1963
243

666 J.P. ZAHRA, C.W. JEFFORD, B. WAEGELL, Tetrahedron, 25, 5087, 1969
243

667 C.W. JEFFORD, et A.J. BARETTA, J. FOURNIER, B. WAEGELL, Helv. Chem. Acta, 53, 1180, 1970
249

668 N.L. ALLINGER, M.T. TRIBBLE et M.A. MILLER, Tetrahedron, 28, 1173, 1972
126

TABLES DES AUTEURS CITES

Les nombres renvoient aux références bibliographiques.

ABE, A., 36

ABE, Y., 185

ABRAHAM, R.J., 256, 291, 446, 450, 451, 536, 605

ABDELAZIZ, N., 636

ADAMS, W.J., 79

AHMAD, M., 341

AKHREM, A.A., 552

AKOPIAN, Z.A., 64

ALEKSANDROV, A.N., 279

ALLEN, G., 214

ALLEN, L.C., 120, 262

ALLEN, P.W., 288, 496

ALLEN, T.L., 53, 98, 99, 255

ALLINGER, J., 314, 388, 390, 391, 402b, 566, 640, 668

ALLINGER, N.L., 29, 44, 45, 46, 47, 48, 91, 130, 314, 337, 343, 351, 367, 368, 373, 388, 390, 391, 402a, 402b, 566, 569, 640, 641, 642, 645

ALMENNINGEN, A., 152, 592

ALTONA, C., 33, 57, 150, 172

AMES, D.P., 158

ANDERSEN, P., 183

ANDERSEN, E.W., 342

ANDERSON, J.E., 543

ANET, F.A.L., 219, 341, 359, 462, 464

ANGELL, C.L., 567

ANGYAL, S.J., 130

ANTEUNIS, M., 354, 582

APSIMON, J.W., 346, 471, 472, 476, 477

ARBUZOV, A.B.A., 632

ARMITAGE, B.J., 360

ARNDT, R.A., 416

ASTON, J.G., 226, 263

ATKINSON, V.A., 180, 181, 182

ATLANI, M., 584

AVOYAN, R.L., 55

AXFORD, D.W.E., 222

BADE, W.L., 108, 109

BALASUBRAMANIAN, R., 58

BANTHORPE, D.V., 596, 597

BARBET, J., 617

BARETTA, A.J., 542, 610, 630, 631, 667

BARFIELD, M., 436, 518, 519, 650

BARTELL, L.S., 79, 132, 133, 134, 142, 184, 304, 424

BARTHELEMY, M., 604, 629

BARTLETT, P.D., 656

BARTON, D.H.R., 614, 664

BASTIANSEN, O., 286, 288, 426, 488, 592

BATES, R.B., 602

BAUER, S.H., 61, 170

BAUER, V.J., 335

BAUER, W., 32

BAUTISTA, R.G., 336

BEAGLEY, B., 169

BECK, B.H., 381, 544, 616

BECKETT, C.W., 352, 363

BEDFORD, G.R., 546

BEECHER, J.F., 482

BEIERBECK, H., 472

BELLAMY, L.J., 528, 559, 560, 561

BENDER, C.F., 125

BENSON, S.W., 430, 431, 607

BERGMANN, E.D., 411

BERKOFF, C.E., 538

BERLIN, A.J., 338

BERNSTEIN, H.J., 438, 458, 505

BERTHON, J., 92

BERVELT, J.B., 392

BESSIERE-CHRETIEN, Y., 75, 604, 615, 624, 629, 634

BHATT, M.V., 622

BIELLMAN, J.F., 370

BIRD, R.B., 114
BIXON, M., 24, 418
BLANCHARD, K.R., 3
BLATTNER, H.M., 641
BODOT, H., 54, 401
BONDI, A., 88
BONHAM, R.A., 133, 134, 141, 148, 318
BOOTH, H., 448, 494, 495, 638
BORDWELL, F.G., 537
BORY, S., 651
BOSE, A.K., 621
BOTHNER-BY, A.A., 218, 297, 437
BOTHOREL, P., 401
BOTTOM, F.H., 605
BOTTOMLEY, G.A., 334
BOURN, A.J.R., 462
BOVEY, F.A., 342
BOX, M.J., 415
BOYD, R.H., 56
BOWEN, H.J.M., 288
BRADLEY, C.H., 359
BRAILLON, B., 617
BRANT, D.A., 36
BRAUDE, E.A., 330
BRAUMAN, J.I., 526
BRETT, T.J., 349
BROWN, D.P., 169
BROWN, H.C., 599, 627, 635
BROWN, J.K., 223
BROWNSTEIN, S., 493
BRUCK, P., 320
BRUECKNER, K.A., 122
BRUGEL, W., 639
BRUN, P., 657
BRUTCHER, F.V., 32, 520
BUCHANAN, G.W., 359
BUCOURT, R., 14, 15, 16, 17, 18, 19
BUEMI, G., 71, 72, 73, 74
BURER, T., 522
BURKE, H.J., 395
BURKE, J.J., 490
BURNHAM, H.D., 284
BUSHWELLER, C.H., 381
BUSS, J.H., 430
BUSS, W.C., 371
BUTCHER, S.S., 275
BUYS, H.R., 33, 149, 150
BYSTROV, V.F., 583

CAHILL, R., 455
CAMERON, A.F., 511
CAMIADE, M., 193
CAMPBELL, J.R., 502
CANTACUZENE, J., 398, 564, 565, 584
CARISTAN, A., 401
CARPENTER, J.G.D., 45
CARR, J.B., 432
CASTINEL, C., 530
CASTLE, M.A., 538
CELOTTI, J.C., 347, 361, 378, 484
CHANDRA, S., 157
CHANDRASEKARAN, R., 58
CHANG, C.K., 296
CHARTON, B.I., 348
CHARTON, M., 348
CHEN, C.Y., 385
CHEN, J.H., 201
CHEREST, M., 555
CHIANG, J.F., 61, 170
CHIURDOGLU, G., 347, 361, 392, 530, 573, 574
CHOI, N.S., 78
CHOW, L.W., 29, 402b
CHRETIEN
CHRISTENSEN, D., 137
CHRISTIANSEN, J.A., 515
CHRISTOFFERSEN, R.E., 245
CHUANG PFAFFENBERGER, C.R., 190
CHUNG, A.L.H., 53
CIGNITTI, M., 99, 255
CLARKE, R.L.,
CLEMENS, K.E., 539
CLEMENTI, E., 119, 120, 261

COEN, J.L., De, 112
COHEN, N.C., 60
COLE, W., 535
COLEMAN, D.J., 104
CONIA, J.M., 611
CONROY, H., 442
COOKSON, R.C., 455, 570
COOPER, M.A., 605
COOPS, J., 606
CORBIER, B., 444, 626
COREY, E.J., 178, 384, 394, 395, 585
COSSEE, P., 186
COSTAIN, C.C., 282
COTTERILL, W.D., 277
COULSON, C.A., 95
COX, J.D., 637
CRABB, T.A., 455
CRAIG, W.G., 471, 472, 476, 477
CREUTZBERG, J.E.G., 289
CRISTOL, H., 66
CROSS, P.C., 177
CRUICKSHANK, F.R., 431
CUMMINS, E.G., 558
CUPAS, C., 612
CURTISS, C.F., 114
CUVELIER, C., 575
CZAJA, R.F., 390

DAILEY, B.P., 231, 467
DALE, J., 242
DALLING, (Don K.), 461, 499
DALLINGA, G., 63, 159, 377, 589
DAMIANI, A., 43, 112
DAROOGE, M.A., 402a, 640
DAŠEVSKY, V.A., 55
DASHEVSKII (ou DASHEVSKY), V.G., 62, 64, 65, 68, 69, 323
DAUBEN, H.J., 173
DAUBEN, W.G., 217
DAVIDSON, E.R., 125
DAVIS, D.R., 261
DAVIS, M.I., 590
DAVIS, M.I., 135
DAVIS, R.E., 190
DAVYDOVA, M.A., 55
DAWCZINSKI, H., 321, 322
DEAN, L.B., 254
DECIUS, J.C., 177
DELLEPIANE, G., 204
DEMARCO, P.V., 346, 471, 472, 476, 477
DENNISON, D.M., 295
DEROCCO, A.G., 97
DESCHAMPS, J., 194, 383, 397
DICKSON, D.H.W., 562
DISCHLLER, B.Von, 480
DIXON, J.A., 340
DJERASSI, C., 517, 566
DOBRINER, K., 556
DOLBY, L.J., 356
DONATH, W.E., 265
DORNTE, R.W., 400
DOSTROVSKY, I., 380
DOWS, D.A., 143
DREGER, L.H., 335
DREYFUS, M., 422
DUNITZ, J.D., 77, 418, 507, 508, 591
DUNKELBAUM, E., 553
DYER, J.R., 527

EGAN, J.E., 371
ELEFANTE, G., 112
ELIEL, E.L., 93, 94, 130, 224, 349, 355, 364, 468, 503, 553
ENGERHOLM, G.G., 405
ERMAN, W.F.,
ERMER, O., 507, 508
ERSKINE, R.L., 623
ESER, H., 418
EVANS, R.C., 85, 319
EVERING, B.L., 369
EYRING, H., 209, 264, 269, 270

FAIβT, W., 500
FATELEY, W.G., 202
FAVINI, G., 28, 29, 71, 72, 73, 74
FAVRE, H., 660
FELKIN, H., 555
FELSING, W.A., 231
FELTKAMP, H., 504, 639
FENOGLIO, D.J., 290
FERGUSON, G., 511
FETIZON, M., 548, 651
FEUER, J., 205
FIELDS, A.E., 273
FINK, W.H., 262
FLEISCHER, E.B., 162
FLETCHER, R., 419
FLORY, P.J., 36
FOOTE, C.S., 491
FORBES, W.F., 563
FORD, R.A., 29
FOREL, M.T., 188, 189, 192, 193
FOURNIER, J., 332, 667
FRANKEL, J.J., 455
FRANKLIN, J.L., 428
FRANKLIN, N.C., 504, 638, 639
FREEMAN, N.K., 82
FREIBERG, L.A., 343, 367, 390, 641
FRIEBOLIN, H., 76, 500
FRISCH, M.A., 335, 336
FUKUSHIMA, K., 145
FU-TAI TUAN, D., 124

GALE, L.H., 374, 633
GALFRE, A., 444, 595, 626
GARBISCH, E.W., 362, 389, 435
GAYLES, J.N., 331
GEISE, H.J., 57, 79, 149, 168
GELLER, L.E., 566
GENESTE, P., 20, 21, 22, 23, 278
GERIG, J.P., 35
GIANNI, M.H., 468
GIBSON, K.D., 40
GIBSON, T.W., 625
GIDLEY, G.C., 448, 638
GIGLIO, E., 34, 41, 311, 313
GILLES, J.M., 329
GINSBURG, D., 30
GLADNEY, H.M., 120
GLEICHER, G.J., 25
GOAMAN, L.C.G., 578
GOLDEN, D.M., 431
GOLDHAMER, D., 609
GOLDISH, E., 163
GOLLOGLY, J.R., 59
GOOD, W.D., 100
GOODISMAN, J., 260
GOODMAN, M., 78
GORDON, M.S., 266
GORE, J., 548
GORIN, E., 264
GOSSELIN, M., 166
GOURSOT-LERAY, A., 54
GRAHAM, J.C., 29
GRAMACCIONI, P., 29
GRANT, D.F., 578
GRANT, D.M., 209, 436, 454, 461, 499, 518, 519
GRIFFITH, M.G., 435
GRISON, C., 75, 624
GROMB, S., 397
GROSSE, D.J., 190
GRUSHETSKII, K.M., 67
GUGGENHEIM, E.A., 579
GUILLORY, J.P., 184
GUNSHER, J., 653
GUNTHARD, H., 191, 522
GUNTHER, H., 297
GUTOWSKY, H.S., 454, 456
GUY, J., 475
GWINN, W.D., 82, 405

HAALAND, A., 171
HABER, R.G., 93, 94
HAGEMAN, H.J., 586
HAIGH, C.W., 95

HAINAUT, D., 14, 15, 16, 17
HAKALA, R.W., 273
HALFORD, J.O., 523
HALL, H.K., 521
HALL, L.D., 341, 450
HALL, L.H., 205
HALVERSTADT, T.F., 572
HANACK, M., 227
HANSEN, R.L., 320
HARRIS, D.O., 405
HARRIS, R.K., 339
HARTSHORN, M.P., 598
HARVEY, A.B., 267
HASSEL, O., 135, 180, 485, 486, 487, 488, 590
HAUGEN, G.R., 431
HAVINGA, E., 33, 150, 586
HAWKINS, C.J., 59
HAYASHI, M., 296
HAZEBROCK, P., 333
HEAD, A.J., 664
HEATLEY, F., 214
HECHT, H.G., 445, 209
HECHT, K.T., 295
HEESCHEN, J.P., 434
HENDRICKSON, J.B., 8, 9, 10, 11, 513, 516, 662
HENSHALL, T., 408
HERLING, F., 556
HERMANN, M., 619
HERNDON, W.C., 205
HERSCHBACH, D.R., 281, 299
HERZSBERG, G., 131
HESS, B.A., 460
HEUBLEIN, H., 321, 322
HIGGINBOTHAM, H.K., 142
HILL, D.T., 653
HILL, T.L., 272
HIRATA, T., 503
HIROTA, E., 151, 235, 298, 301
HIRSCH, J.A., 44, 46, 47, 48, 547
HIRSCHFELDER, J.O., 114, 115, 116, 305, 306
HOFFMANN, R., 238
HOFFMANN, H.M.R., 539
HOLKER, J.S.E., 446
HOLNESS, N.J., 344, 613
HOOD III, F.P., 342
HORNEGAY, 342
HORNIG, D.F., 106
HORSFIELD, A., 4
HOUGH, L., 450
HOWDEN, M.E.H., 173
HOWLETT, K.E., 309, 310
HOYLAND, J.R., 206, 232
HU, S.E., 351, 367, 368
HUBBARD, W.N., 335
HUCKERBY, T.N., 453
HUDEC, J., 455
HUFFMAN, H.M., 376
HUGHES, E.D., 380
HUITRIC, A.C., 386, 432
HURD, C.O., 429
HUTTON, H.M., 459
HYUNTYONG KIM

IDOUX, J.P., 1
IIJIMA, T., 154, 155, 292
INGOLD, C.K., 380
ISSEROW, S., 263
ITO, K., 213
ITOH, M., 628

JACKMAN, L.M., 466
JACOB, E.J., 79
JACQUES, J., 51
JACQUESY, J. et R., 667
JAESCHKE, A., 76
JANTZEN, R., 564
JAVAN, A., 509
JEANS, J.H., 129
JEFFERIES, P.R., 334
JEFFORD, C.W., 542, 576, 630, 631, 648, 649, 653, 666
JENSEN, F.R., 338, 374, 381, 544, 616, 633

JERNIGAN, R.L., 36
JOHNSON, L.F., 499
JOHNSON, W.H., 350
JOHNSON, W.S., 335, 336, 370, 447
JOLIET, J.F., 92
JONES, R.N., 556, 557, 563, 567
JOSIEN, M.L., 530
JULG, A., 211, 571
JULLIEN, J., 407

KAARSEMAKER, S., 606
KABUβ, S., 76, 500
KADURA, P., 321, 322
KALB, A.J., 53
KALUSKII, L., 68
KAMERNITZKY, A.V., 552
KAPLAN, F., 601
KARABATSOS, G.J., 276, 290, 524
KARELIN, A.I., 221
KARIM, A., 472
KARKOWSKY, F.M., 641, 642
KARPLUS, M., 250, 317, 441, 443, 454
KATO, C., 155
KAUZMANN, W., 128
KELLER, R.A., 405
KEMP, J.D., 197
KENNEDY, R.M., 263
KENNER, G.W., 360
KESKE, R.G., 489
KESSLER, H., 215
KESTNER, N.R., 110, 111
KILB, R.W., 280
KILPATRICK, J.E., 363
KIMEL, S., 106
KIMURA, M., 154, 155, 287
KING, G.W., 647
KING, W.T., 331
KIRK, D.N., 554
KIRKWOOD, J.G., 109
KIRTMAN, B., 240
KISTIAKOWSKY, G.B., 198, 228
KITAHONOKI, K., 514
KITAYGORODSKY, A.I., 12, 13, 68, 69, 323
KIVELSON, D., 320
KLASINC, L., 608
KLEIN, J., 553
KLOPFENSTEIN, C., 601
KLYNE, W., 517
KOHL, D.A., 132, 134
KOLKER, H.J., 317
KONAKA, S., 155
KONDRATIEV, V.N., 425
KORTE, F., 594
KOSOWER, E.M., 427
KOZIMA, K., 153, 156, 533
KRAUSS, W., 655
KREEVOY, M.M., 274
KRISHER, L.C., 299
KRUEGER, P.J., 567
KUCHITSU, K., 136, 160, 424, 512
KUHMSTEDT, 321, 322
KULLNIG, R.K., 438, 439
KUMLER, W.D., 386, 520, 572
KUNZI, H.P., 417
KURITA, Y., 287

LABORDE, J., 423
LACHER, J.R., 198
LAMATY, G., 20, 21, 22, 278, 407
LAMBERT, J.B., 489
LAMPMAN, G.M., 26
LARNAUDIE, M., 176
LASCOMBE, L., 530
LASSETTRE, E.N., 254
LASZLO, I., 161
LASZLO, P., 531, 540, 548, 651
LAUGHLAN, K.A., 450
LAURIE, V.W., 140, 247
LAURIE, Y.W., 526
LAUTERBUR, P.C., 490
LAUZON, R., 567
LEACH, S.L., 40

LEBEL, N.A., 388, 390, 652, 659
LEFEVRE, M., 660
LE FEVRE, R.J.W., 385
LEHN, J.M., 127
LEITCH, L.C., 567
LEMIEUX, R.U., 433, 438, 439, 449
LENZ, R.W., 434
LEONARD, N.J., 529
LEROI, G.E., 233
LEVISALLES, J., 406, 667
LEWIN, A.H., 358
LEWIS, A., 581
LIDE, D.R., 137, 138, 139, 196, 208, 300
LIESEMER, N.R., 652
LIFSON, S., 24, 315, 324, 418
LIN, C.C., 207, 280
LINNETT, J.W., 305
LIPPERT, E., 480
LIPSCOMB, W.N., 258
LIQUORI, A.M., 41, 42, 43, 112, 311, 313
LONDON, F., 325
LONGERAY, R., 144
LOWDIN, P.O., 121
LOWE, J.P., 244, 246, 249
LOWN, J.W., 433, 449
LUCIANO, C., 23
LUFT, N.W., 225
LUKACH, C.A., 364
LUNDE, K., 181, 487
LUNTZ, A.C., 405

MA, J.C.N., 406
MC CONNELL, H.M., 469
MC CULLOUGH, J.P., 100
MC CULLOUGH, R.L., 210
MC FARLANE, J.J., 506
MC FARLIN, R.F.,
MC GREGOR, 416
MC KENSIE, S., 409
MC MAHON, P.E., 210
MC NALLY, D., 56
MAGGIORA, G.M., 245
MAGNASCO, V., 312
MAKSIC, Z., 608
MANN, D.E., 208, 300
MANN, G., 375
MAQUESTIAU, A., 574
MARGENAU, H., 111
MARGRAVE, J.L., 335, 336
MARIANI, C., 29
MARK, J.E., 36, 316
MARTIN, G.J., 473
MARTIN, J.C., 365
MARTIN, M.L., 473
MASON, E.A., 97, 115, 274, 307, 308
MATHIESON, D.W., 471, 472, 476, 477
MATSUMURA, C., 151, 235
MATSUURA, T., 603
MATTHEWS, C.S., 429
MAVEL, G., 457
MAXWELL, R.J., 659
MAY, P.J., 664
MAYER, J.E., 5
MAZZARELLA, L., 313
MEAD, R., 414
MECKE, R., 76
MEKLATI, B., 615
MEINWALD, J., 581
MELKANOFF, M.A., 412
MEYER, A.Y., 411
MEYER, L., 399
MIJLHOFF, F.C., 168
MIKAMI, M., 185
MIKHAILOV, B.M., 164, 165
MILLEN, D.J., 216
MILLER, F.A., 202
MILLER, M.A., 29, 44, 46, 47, 48, 91, 402a, 569, 645, 668
MILLER, R., 493
MINKIN, V.I., 393
MIRONE, P., 187
MISLOW, K., 174
MIYAZAWA, T., 145

MIZUSHIMA, S.I., 327
MOCHEL, V.D., 456
MOFFITT, W., 517
MOIR, R.Y., 439
MOMANY, F.A., 52, 148
MONAGHAM, J.J., 169
MONIZ, W.B., 340
MONKHORST, H.J., 251
MONTHEARD, J.P., 604, 629
MOORE, J.M., 587
MOREAU, G., 23
MORIARTY, R., 658
MORINO, Y., 160, 235, 301, 512
MORITZ, A.G., 474
MOROKUMA, K., 259
MORRIS, D.G., 511
MORRIS, J.V., 190
MORRISON, G.A., 130
MOSCOWITZ, A., 517
MOSSEL, A., 404
MUELLER, W.A., 563
MUHLSTADT, M., 619
MULLER, N., 452, 463, 479
MUSHER, J.I., 328, 465, 498, 540

NAAR-COLIN, C., 218, 297
NAKAGAWA, N., 628
NARODA, R., 538
NASSER, A.K.G., 477
NAUMOV, V.A., 62, 632
NEIKAM, W.C., 467
NELANDER, B., 2
NELDER, J.A., 414
NELSON, R., 283, 296, 483
NEMETHY, G., 40
NETHERCOT, A.H., 509
N.HSI, 276
NICHOLAS, R.D., 525
NICKON, A., 538
NIST, B.J., 432
NOACK, K., 567
NOYCE, D.S., 338, 356

OGATA, T., 153
OHNISHI, Y., 533
OLIVER, 376
O'NEAL, H.E., 431
OOI, T., 40, 49
OSIPOV, O.A., 393
OSTERHOFF, L.J., 333
OTH, J.F.M., 329
OTTINGER, R., 392, 484, 575
OUANNES, C., 51
OURISSON, G., 6, 7, 80, 81, 127, 382, 665
OVEREND, J., 379
OWENS, F., 529

PAGE, J.E., 558, 562
PALLY, M., 657
PAN, Y.H., 387
PAPOUSEK, D., 87
PARK, P.J.D., 220
PARKS, A.T., 184
PARR, R.G., 239, 244
PARRY, K., 256
PAULI, G.H., 148, 179
PAULING, L., 89, 248, 268
PAUNCZ, R., 30
PEDERSEN, L., 259
PEDINOFF, M.E., 353
PELL, A.S., 103, 104, 105
PENTIN, Y.A., 221
PERSON, W.B., 212
PETERS, P.A., 392
PETRAUSKAS, A.A., 201
PETRISSANS, J., 192, 194, 383, 397
PHELPS, D.J., 550
PIERCE, L., 283, 296, 482, 483
PIERCY, J.E., 366, 372
PIEREY, J.E., 199, 200
PIETRASANTA, Y., 66
PIHLAJA, K., 70
PILCHER, G., 102, 103, 104, 105
PIMENTEL, G.C., 212

PITZER, K.S., 82, 84, 195, 197, 217, 229, 230, 234, 265, 294, 352, 363, 516
PITZER, R.M., 257, 258
PLATTIER, M., 444, 626
PLIVA, J., 87
POLLACK, G.L., 86
POOTER, H.de, 582
POPE, A.E., 103
POPLE, J.A., 291, 470, 505
POUZET, P., 6
POWELL, M.J.D., 419, 420
PRIGGE, H., 480
PRIMAS, H., 191
PRITCHARD, D.E., 479
PRITCHARD, H.O., 31
PROSEN, E.J., 350
PRUDENT, N., 555

QUOC QUAN, D., 396

RAFFLER, A., 346
RAIMONDI, M., 74
RAJPUT, A.S., 157
RAMACHANDRAN, G.N., 40
RAMSAY, D.A., 556
RANDIĆ, M., 608
RANK, D.H., 222, 236
RATHJENS, G.W., 82
RAVELOJAONA, R., 383
RAYNAL, J., 412
REGAN, A.F., 620
REISSE, J., 329, 347, 361, 392, 484, 573, 575
REMIJNSE, J.D., 440, 545
RERICK, M.N., 355
REY-LAFON, M., 188, 189, 193
RICARD, D., 564
RICE, W.E., 308
RICE, W.W., 228
RICHER, J.C., 660, 667
RICKBORN, B., 549
RIEGER, M., 5
RIEKER, A., 215
RIPAMONTI, A., 41
ROBERTS, J.D., 35, 173
ROBINSON, D.L., 481
ROBINSON, M.J.T., 277, 360
RODGERS, A.S., 43
ROEBUCK, A.K., 369
ROGOWSKI, F., 636
ROMERS, C., 57, 150, 289, 404, 532
RON, A., 106
ROS, P., 63
ROSENBROCK, H., 421
ROSS, I.G., 506
ROSSINI, F.D., 350, 363
ROUFFI, C., 193
ROUILLIER, P., 595

SAINT-JACQUES, M., 663
SAITO, S., 628
SALEM, L., 96, 243
SALMON, J.R., 605
SANDERMANN, W., 588
SANDRIS, C., 80
SANTIS, P. de, 41, 42
SARGENT, G.D., 656
SASISEKHARAN, V., 40
SAUNDERS, L., 471, 472, 477
SAWADA, T., 412
SCHACHTSCHNEIDER, J.H., 175, 186
SCHAEFER, T., 459
SCHAFER, L., 171
SCHAMP, N., 582
SCHARPEN, L.H., 140, 158
SCHERAGA, H.A., 37, 38, 39, 40, 49, 52
SCHERER, 379
SCHLESINGER, J., 411
SCHLEYER, P.V.R., 3, 25, 83, 525, 612
SCHMID, H.G., 76, 500
SCHMIDT, H., 643
SCHNEIDER, W.G., 438, 505
SCHOMAKER, V., 284, 591

SCHONLAND, S.D., 646
SCHULTZ, P.J., 452
SCHULZ, C.O., 601
SCHWENDEMAN, R.H., 285
SCOTT, R.A., 37, 38, 39, 40, 49
SEDERHOLM, C.H., 338
SEGRE, A., 498
SENDA, Y., 553
SESHAGIRI RAO, M.G., 199
SEUBOLD, F.H., 593
SHANAN, H., 303
SHAW, R., 431
SHEPPARD, N., 223, 236, 271, 339, 458, 474
SHERWOOD, A.E., 97
SHIEH, C., 56
SHIMANOUCHI, T., 145, 185, 203
SHISHIBORI, T., 603
SHOOLERY, J.N., 492, 520
SHRAKE, A., 143
SHUO, Y., 303
SIDDALL, T.H., 345
SIDMAN, J.W., 647
SIM, G.A., 147
SIMMONS, H.E., 113
SIMONETTA, M., 28, 29
SINANOĞLU, O., 110, 117, 118, 122 123, 124, 126
SKANCKE, P.N., 426, 592
SKINNER, H.A., 101, 102, 103
SKUTNIK, B., 123
SMITH, J.W., 580
SMITH, R.J., 567
SMITH, R.P., 269
SMITHERS, R.H., 539
SMYTH, C.P., 400
SNEEN, R.A., 178
SNYDER, R.G., 175
SOMERS, B.G., 456
SONDHEIMER, 330
SOUDERS, M., 429
SOVERS, O.J., 250
SPANG III, H.A., 413
SPEERT, A., 531
SPITZER, R., 352
STANG, P.J., 83
STEPANYANTS, A.U., 583
STERNHELL, S., 466
STEVENSON, D.P., 284
STENWART, G.H., 269, 270
STEWART, W.E., 345
STIEN, M.L., 329
STITT, F., 198
STOICHEFF, B.P., 167
STOLOW, R.D., 357
STOTHERS, J.B., 387
STRUCHKOV, Y.T., 64
SUBRAMANIAM, S.V., 366
SUGA, T., 603
SUMNER, F.H., 31
SUNDARALINGAM, M., 172
SUNNER, S., 2
SUTCLIFFE, L.H., 618
SUTTON, L.E., 496, 497
SUZUKI, A., 628
SUZUKI, M., 156
SWALEN, J.D., 207, 282
SYKES, P., 654
SYKORA, S., 50
SZASZ, G.J., 236, 263, 270, 271
SZKRYBALO, W., 373

TADANIER, Y., 535
TAI, J.C., 569
TAKAHASHI, H., 145
TAKANO, Y., 514
TEISSEIRE, P., 444, 595, 626
THALACKER, V.P., 602
THEOBALD, D.W., 481
THOMAS, K.D., 639
THOMAS, W.A., 453, 501, 536
THOMPSON, H.B., 79
TILLIEU, J., 475

TOCHTERMAN, W., 661
TODD, S.S., 376
TOLMAN, C.A., 405
TOMONAGA, A., 203
TONEMAN, L.H., 159, 377, 589
TOPIE, T.H., 394
TORI, K., 514
TOROMANOFF, E., 644
TOSCH, W.C., 463
TRAGER, W.F., 432
TRIBBLE, M.T., 91, 645, 668
TURNER, R.B., 510
TYMINSKI, I.J., 46, 47, 48
TYSOVSKII, G.I., 279

UEBEL, J.J., 365
UKAJI, T., 141
UL'YANOVA, O.D., 221

VALLS, J., 644
VAN BEKKUM, H., 440, 545
VAN CATLEDGE, F.A., 44, 48, 373
VANDANLUYT, E., 530
VANDERKOOI, G., 40, 49
VANDERSLICE, J.T., 307
VAZIRI, C., 663
VEILLARD, A., 241
VERDIER, P.H., 293

WAEGELL, B., 6, 7, 81, 332, 382, 402a, 541, 542, 548, 576, 630 631, 648, 649, 657, 665, 666, 667
WALKER, S.M., 618
WALLIS, A.F.A., 598
WALSH, H.G., 658
WALSH, R., 431
WALTER, J., 264
WANG, G.L., 402b
WANG LUND, E., 485, 487
WARSHEL, A., 325, 324
WATTS, W.E., 612
WEADOR, W.R., 510
WEISLEDER, D., 601
WEISS, S., 233
WEITKAMP, H., 594
WELLMAN, K.M., 537
WELTNER, W., 294
WEPSTER, B.M., 440, 545
WERNER, H.G., 363
WERTZ, D.H., 91
WESTHEIMER, F.H., 5
WHALLEY, W.B., 471, 472, 476, 477
WHEELER, O.H., 551
WHELAND, G.W., 403
WHITNEY, C.C., 600
WHITTAKER, D., 596, 597, 605
WIBERG, K.B., 26, 27, 143, 460
WIGFIELD, D.C., 550
WILCOX, C.F., 61, 410
WILLIAMS, D.E., 90, 418
WILLIAMS, D.H., 4, 651
WILLIAMS, J.E., 3, 83
WILLIAMS, J.K.,
WILLIAMS, L.L., 568
WILLIAMS, R.L., 528, 559
WILLIAMS, R.O., 538
WILLIAMS, T.H., 468
WILLIAMSON, K.L., 447
WILLS, P.E., 226
WILSON, A.G., 609
WILSON, E.B., 177, 237, 252, 275, 280, 293, 400
WILSON, J.N., 326
WINSTEIN, S., 320, 344, 358, 613
WOHL, R.A., 146
WOLFE, S., 502
WOLLRAB, J.E., 158
WOODWARD, R.B., 517
WOZNIAK, W.A., 394
WU, F., 45
WUESTHOFF, M.T., 549
WYATTS, R.E., 239
WYN-JONES, E., 220

YAN, J.F., 52

YATES, P., 568
YOKOZEKI, A., 160, 512

ZAALBERG, M.M., 253
ZABICKY, J.Z., 551
ZAHRA, J.P., 542, 666
ZARIPOV, N.M., 62
ZBINDEN, R., 521
ZEECK, E., 302
ZERBI, G., 204
ZHDANOV, Y.A., 393
ZIMMERMANN, D., 361
ZOLKI, T.P., 226
ZSCHUNKE, A., 619
ZUCCARELLO, F., 71, 72, 73
ZURCHER, R.F., 478, 534
ZWANZING, R., 107
ZWEIFEL, G., 599, 600

Vu et permis d'imprimer
Marseille le mai 1972
Le Président de l'Université

F. BOREL